

SEMIEMPIRISCHE VALENZELEKTRONENBERECHNUNGEN
MOLEKULARER POLARISIERBARKEITEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HERMANN MEYER

aus Lüneburg

Marburg/Lahn 1974

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



Von dem Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 6.6.1974

Tag der mündlichen Prüfung am 14.6.1974

Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Schweig

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Heinz Bässler

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeine Grundlagen	4
2.1. Gesamtenergie eines Moleküls im elektrischen Feld	4
2.2. Polarisierbarkeiten	7
3. Finite Perturbation Theory (FPT)	12
4. Näherungsmethoden in der Finite Perturbation Theory	15
4.1. Hartree-Fock- und Roothaan-Methode	15
4.2. SCF-CI-Methode	17
4.3. Anmerkungen zum Hellmann-Feynman-Theorem	21
4.4. Semiempirische Valenzelektronenmethoden	24
5. Anwendungen und Ergebnisse	27
5.1. Elektronenpolarisierbarkeiten von Molekülen im Grundzustand	27
5.1.1. Dipol-Polarisierbarkeiten	28
5.1.2. Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten	43
5.1.3. Quadrupol-Polarisierbarkeiten	47
5.2. Elektrische Polarisierbarkeiten zweiatomiger Moleküle	49
5.3. Frequenzverschiebungen und Intensitätsveränderungen der IR-Absorption zweiatomiger Moleküle im elektrischen Feld	56
5.4. Elektronenpolarisierbarkeiten angeregter Moleküle	64
6. Anhang: Numerische Berechnungen	71
7. Zusammenfassung	73
8. Literaturverzeichnis	75

1. Einleitung

Ein statisches elektrisches Feld verändert in einem Molekül die Bewegung der Elektronen und Kerne relativ zueinander. Ein Maß für die Leichtigkeit, mit der diese Veränderung erfolgt, ist die "elektrische Polarisierbarkeit" ¹⁾. Denkt man sich nur die Elektronenbewegung durch das elektrische Feld beeinflusst, so spricht man von der "Elektronenpolarisierbarkeit".

Eine quantenchemische Polarisierbarkeitsberechnung beruht i.a. auf einem Konzept der Störungstheorie oder der Variationsmethode, das auf ein gegebenes quantenchemisches (Standard-) Näherungsverfahren ohne elektrisches Feld angewendet wird. Dieser Arbeit liegt das Konzept der "Finite Perturbation Theory (FPT)" zugrunde, das von Schweig und Kuhn ²⁻⁵⁾ zur Berechnung von π -Elektronenpolarisierbarkeiten bzw. von Cohen und Roothaan ⁶⁾ zur Berechnung atomarer Polarisierbarkeiten entwickelt wurde, und das Pople et al. ⁷⁾ zur Berechnung anderer Moleküleigenschaften zweiter und höherer Ordnung verallgemeinerten.

Als Standard-Näherungsverfahren wurden im Rahmen der FPT zur Berechnung molekularer Elektronenpolarisierbarkeiten im Grundzustand verschiedene Versionen der Roothaan-Methode verwendet: a) ein Pople- π -Elektronenverfahren für Dipol-Polarisierbarkeiten ⁴⁾, erste und zweite Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten ⁵⁾ und Quadrupol-Polarisierbarkeiten ⁸⁾; b) ab-initio-Verfahren mit verschiedenen Slater-Basisätzen, gleichfalls für die unter a) genannten Polarisierbarkeiten ⁹⁻¹¹⁾; c) aus der Reihe der semiempirischen Valenzelektronenverfahren die CNDO/2-Methode ¹²⁾ für Dipol-Polarisierbarkeiten ¹³⁻¹⁶⁾ und erste Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten ¹⁷⁾.

Elektronenpolarisierbarkeiten in angeregten Zuständen wurden im Rahmen der FPT nur mit dem unter a) angegebenen Verfahren sowie mit der Pariser-Parr-Pople-Methode berechnet¹⁸⁻²¹⁾.

π -Elektronenverfahren haben den Nachteil, daß sie prinzipiell nicht auf jedes Molekül angewendet werden können und dazu noch die Polarisierung der σ -Elektronen vernachlässigen. Mit ab-initio-Verfahren können im Rahmen der FPT wegen der langen Computerrechenzeiten nur kleine Moleküle behandelt werden. Dagegen sollten semiempirische Valenzelektronenmethoden zu Polarisierbarkeitsberechnungen allgemeiner anwendbar sein. Die mit der CNDO/2-Methode berechneten Polarisierbarkeiten für eine Auswahl einfacher Moleküle mit Atomen der 1. und 2. Periode^{13,14)} sind jedoch wenig befriedigend.

In dieser Arbeit werden anhand einer ähnlichen Auswahl von Molekülen weitere Valenzelektronenmethoden auf ihre Brauchbarkeit getestet, im Rahmen der FPT Grundzustands-Elektronenpolarisierbarkeiten zu liefern. Es sind dies die Methoden CNDO/2D²²⁾, CNDO/S²³⁾, INDO¹²⁾, MINDO/1²⁴⁻²⁶⁾, MINDO/2²⁷⁻²⁸⁾ und eine auf Fluor erweiterte MINDO/2-Version²⁹⁾, die hier als MINDO/2F bezeichnet werden soll. Für einige Moleküle werden auch Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten sowie Quadrupol-Polarisierbarkeiten ermittelt. Die Polarisierbarkeitsberechnungen mit der CNDO/2-Methode werden auf Moleküle mit Atomen der 3. Periode erweitert. Durch den Vergleich der mit den Basen sp ¹²⁾, spd ¹²⁾ und spd' ³⁰⁾ berechneten Polarisierbarkeiten kann der Einfluß von Polarisationsfunktionen studiert werden.

Weiterhin wird ein erster Versuch beschrieben, elektrische Polarisierbarkeiten quantenchemisch zu berechnen. Die Betrachtungen beschränken sich auf zweiatomige Moleküle, deren Kernbewegungen durch das Modell des harmonischen Oszillators angenähert werden. In enger Beziehung zur elektrischen Polarisierbarkeit stehen die Verschiebungen der IR-Absorptionsfrequenzen im elektrischen Feld, die zusammen mit Intensitätsveränderungen gleichfalls diskutiert werden.

Schließlich werden erste Valenzelektronenberechnungen von Elektronenpolarisierbarkeiten angeregter Moleküle beschrieben. Diese Berechnungen, die mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode ²³⁾ durchgeführt werden, beschränken sich auf die ersten beiden angeregten Singulett-Zustände von Benzol, Naphthalin und Azulen.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1. Gesamtenergie eines Moleküls im elektrischen Feld

Der nichtrelativistische Hamilton-Operator $\underline{\mathcal{H}}^0$ eines Moleküls im feldfreien Raum ist (in atomaren Einheiten)

$$\begin{aligned} \underline{\mathcal{H}}^0 = & -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\Delta_A}{m_A} - \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

wobei angenommen wird, daß alle Elektronen- und Kernkoordinaten einem Koordinatensystem angehören, dessen Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls liegt.

Die erste Summe steht für die kinetische Energie aller Kerne (Δ_A ist der Laplace-Operator und m_A die Masse des A-ten Kerns), die zweite Summe für die kinetische Energie aller Elektronen. Die Doppelsummen beschreiben die potentielle Energie der gegenseitigen Anziehung der Elektronen und Kerne sowie der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen und der gegenseitigen Abstoßung der Kerne (Z_A kennzeichnet die Ladung des A-ten Kerns, r_{iA} den Abstand des i-ten Elektrons vom A-ten Kern und r_{ij} bzw. r_{AB} den Abstand zwischen den Elektronen i und j bzw. den Kernen A und B).

Befindet sich das Molekül in einem äußeren statischen elektrischen Feld, so tritt an die Stelle von $\underline{\mathcal{H}}^0$ der gestörte Hamilton-Operator

$$\underline{\mathcal{H}} = \underline{\mathcal{H}}^0 + \underline{W} \quad (2.2)$$

mit dem Störoperator $\underline{W}$, der die potentielle Energie der Wechselwirkung aller Elektronen und Kerne mit dem äußeren Feld darstellt. In Anlehnung an eine Übersichtsarbeit von Buckingham³¹⁾ läßt sich diese Wechselwirkungsenergie in der folgenden Form um den Ursprung des vorgegebenen Koordinatensystems entwickeln:

$$\underline{W} = Q \phi_0 - F_\alpha \underline{M}_\alpha^{\text{ges}} - \frac{1}{3} F'_{\alpha\beta} \underline{I}_{\alpha\beta}^{\text{ges}} - \dots \quad (2.3)$$

$\underline{M}_\alpha^{\text{ges}}$ ist der Operator des Gesamtdipolmoments, der die Summe der Dipolmomentoperatoren aller Elektronen und Kerne darstellt:

$$\underline{M}_\alpha^{\text{ges}} = \sum_i \underline{M}_{\alpha i} + \sum_A \underline{M}_{\alpha A} \quad (2.4)$$

mit

$$\underline{M}_{\alpha i} = -e r_{\alpha i} \quad (2.5)$$

und

$$\underline{M}_{\alpha A} = Z_A r_{\alpha A} \quad (2.6)$$

Entsprechend ist $\underline{I}_{\alpha\beta}^{\text{ges}}$ der Operator des Gesamtquadrupolmoments:

$$\underline{I}_{\alpha\beta}^{\text{ges}} = \sum_i \underline{I}_{\alpha\beta i} + \sum_A \underline{I}_{\alpha\beta A} \quad (2.7)$$

mit

$$\underline{I}_{\alpha\beta i} = -\frac{1}{2} (3 r_{\alpha i} r_{\beta i} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.8)$$

und

$$\underline{I}_{\alpha\beta A} = \frac{1}{2} Z_A (3 r_{\alpha A} r_{\beta A} - r_A^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.9)$$

Q bedeutet die Gesamtladung des Moleküls. ϕ_0 ist das Potential des elektrischen Feldes, F_α die Feldstärke und $F'_{\alpha\beta}$ der Feldgradient, für die sämtlich die Werte im Koordinatenursprung zu nehmen sind.

Griechische Indices kennzeichnen Tensorkomponenten und implizieren die Summation über alle Komponenten, wenn sie sich innerhalb

eines Summanden wiederholen. (Von dieser Konvention wird auch im weiteren Gebrauch gemacht.)

$r_{\alpha i}$ steht für x_i , y_i und z_i (Entsprechendes gilt für $r_{\beta i}$, $r_{\alpha A}$ und $r_{\beta A}$). r_i bzw. r_A bedeutet den Abstand des Elektrons i bzw. des Kerns A vom Koordinatenursprung. $\delta_{\alpha\beta}$ ist das Kronecker-Delta.

In Gl. (2.3) ist die Laplace-Gleichung

$$F'_{\alpha\alpha} = F'_{xx} + F'_{yy} + F'_{zz} = 0 \quad (2.10)$$

berücksichtigt, die für jeden Punkt in einem äußeren statischen elektrischen Feld gilt.

Die Schrödinger-Gleichung für das Molekül im elektrischen Feld lautet

$$\mathcal{H} \Psi^{\text{ges}}(r, R) = \mathcal{E} \Psi^{\text{ges}}(r, R) \quad ; \quad (2.11)$$

worin $\mathcal{E}$ die Gesamtenergie des Moleküls im Feld bedeutet und $\Psi^{\text{ges}}(r, R)$ die Gesamtwellenfunktion, die von den Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen (Symbol r) und den Orts- und Spinkoordinaten der Kerne (Symbol R) abhängt.

In der Born-Oppenheimer-Näherung ist $\Psi^{\text{ges}}(r, R)$ das Produkt einer Elektronenwellenfunktion $\Psi_R(r)$ und einer Kernwellenfunktion $\chi(R)$:

$$\Psi^{\text{ges}}(r, R) = \Psi_R(r) \cdot \chi(R) \quad . \quad (2.12)$$

$\Psi_R(r)$ beschreibt die Bewegung der Elektronen und hängt parametrisch von der Kernanordnung R ab. $\chi(R)$ beschreibt die Rotations- und Schwingungsbewegungen der Kerne.

$\Psi_R(r)$ ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\underline{H} \Psi_R(r) = E(R) \Psi_R(r) , \quad (2.13)$$

in der $\underline{H}$ den (gestörten) "Elektronen-Hamilton-Operator" darstellt, der sich von $\underline{\mathcal{H}}$ nur durch den Operator der kinetischen Energie der Kerne,

$$\underline{T}_R = - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\Delta_A}{m_A} , \quad (2.14)$$

unterscheidet:

$$\underline{H} = \underline{\mathcal{H}} - \underline{T}_R . \quad (2.15)$$

$E(R)$ ist die Energie der Elektronen im Feld der jeweils fixierten Kerne und im äußeren Feld plus die Energie der Wechselwirkung der fixierten Kerne untereinander und mit dem äußeren Feld. $E(R)$ stellt somit die Gesamtenergie des Moleküls im elektrischen Feld in der "Näherung fixierter Kerne" dar.

$\chi(R)$ ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left[\underline{T}_R + E(R) \right] \chi(R) = \mathcal{E} \chi(R) , \quad (2.16)$$

in der $\mathcal{E}$ die Gesamtenergie des Moleküls im elektrischen Feld in der Born-Oppenheimer-Näherung bedeutet.

2.2. Polarisierbarkeiten

Die Gesamtenergie $\mathcal{E}$ eines Moleküls im elektrischen Feld ist eine Funktion der Feldgrößen F_α , $F'_{\alpha\beta}$, ...:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(F_\alpha, F'_{\alpha\beta}, \dots) . \quad (2.17)$$

Diese Funktion kann (unter Berücksichtigung der Laplace-Gleichung (2.10)) in der folgenden Form als Reihe nach den Feldgrößen entwickelt werden ^{31, 32)} :

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}^0 + Q \phi_0 \\ &- \left[\mu_\alpha F_\alpha + \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} + \dots \right] \\ &- \left[\frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta + \frac{1}{3} A_{\alpha;\beta\gamma} F_\alpha F'_{\beta\gamma} + \frac{1}{6} C_{\alpha\beta;\gamma\delta} F'_{\alpha\beta} F'_{\gamma\delta} + \dots \right] \\ &- \left[\frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6} B_{\alpha\beta;\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F'_{\gamma\delta} + \dots \right] \\ &- \left[\frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \right] \\ &- \dots \end{aligned} \quad (2.18)$$

$\mathfrak{E}^0$ ist die Gesamtenergie des Moleküls ohne Feld. Die Tensoren $\mu_\alpha, \Theta_{\alpha\beta}, \alpha_{\alpha\beta}, A_{\alpha;\beta\gamma}$ usw. stehen für die partiellen Ableitungen der Gesamtenergie $\mathfrak{E}$ nach den Feldgrößen an der Stelle $F_\alpha = F'_{\alpha\beta} = \dots = 0$. Z.B. gilt

$$\mu_x = - \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial F_x} \right)_0 \quad (2.19)$$

und

$$\alpha_{xx} = - \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial F_x^2} \right)_0 \quad (2.20)$$

Ausführlich sind Ableitungen dieser Art in 32) verzeichnet. Sie haben für ein Molekül (im vorgegebenen Koordinatensystem) bestimmte von den Feldgrößen unabhängige Werte und stellen somit Molekülparameter dar. Ihre Bedeutung geht aus der folgenden Betrachtung hervor.

ψ^{ges} sei die exakte normierte Gesamtwellenfunktion eines Moleküls im elektrischen Feld. Leitet man die Gesamtenergie

$$\mathcal{E} = \langle \psi^{\text{ges}} | \underline{\mathcal{H}} | \psi^{\text{ges}} \rangle \quad (2.21)$$

partiell nach F_α ab, so gilt gemäß dem Hellmann-Feynman-Theorem^{33,34)}

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial F_\alpha} = \left\langle \psi^{\text{ges}} \left| \frac{\partial \underline{\mathcal{H}}}{\partial F_\alpha} \right| \psi^{\text{ges}} \right\rangle. \quad (2.22)$$

Mit

$$\frac{\partial \underline{\mathcal{H}}}{\partial F_\alpha} = - \underline{M}_\alpha^{\text{ges}} \quad (2.23)$$

(s.Gln. (2.1) bis (2.3)) und mit dem Erwartungswert des molekularen Dipolmoments,

$$\mu_\alpha^{\text{ges}} = \left\langle \psi^{\text{ges}} \left| \underline{M}_\alpha^{\text{ges}} \right| \psi^{\text{ges}} \right\rangle, \quad (2.24)$$

folgt aus (2.22)

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial F_\alpha} = - \mu_\alpha^{\text{ges}}. \quad (2.25)$$

Entsprechend ist mit dem Erwartungswert des molekularen Quadrupolmoments,

$$Q_{\alpha\beta}^{\text{ges}} = \left\langle \psi^{\text{ges}} \left| \underline{I}_{\alpha\beta}^{\text{ges}} \right| \psi^{\text{ges}} \right\rangle, \quad (2.26)$$

die Beziehung

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial F'_{\alpha\beta}} = - \frac{1}{3} Q_{\alpha\beta}^{\text{ges}} \quad (2.27)$$

zu gewinnen.

Leitet man an Stelle des Gesamtenergie-Integrals (2.21) die Gesamtenergie-Reihe (2.18) partiell nach F_α und nach $F'_{\alpha\beta}$ ab, so führt der Vergleich mit (2.25) und (2.27) zu den Reihenentwicklungen des molekularen Dipolmoments μ_α^{ges} und des molekularen Quadrupolmoments $\Theta_{\alpha\beta}^{\text{ges}}$ nach den Feldgrößen:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha^{\text{ges}} = & \mu_\alpha + \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\beta F_\gamma F_\delta \\ & + \frac{1}{3} A_{\alpha:\beta\gamma} F'_{\beta\gamma} + \frac{1}{3} B_{\alpha\beta:\gamma\delta} F_\beta F'_{\gamma\delta} + \dots \end{aligned} \quad (2.28)$$

und

$$\begin{aligned} \Theta_{\alpha\beta}^{\text{ges}} = & \Theta_{\alpha\beta} + A_{\gamma:\alpha\beta} F_\gamma + \frac{1}{2} B_{\gamma\delta:\alpha\beta} F_\gamma F_\delta \\ & + C_{\alpha\beta:\gamma\delta} F'_{\gamma\delta} + \dots \end{aligned} \quad (2.29)$$

μ_α ist das permanente Dipolmoment, $\Theta_{\alpha\beta}$ das permanente Quadrupolmoment. $\alpha_{\alpha\beta}$ stellt die Dipol-Polarisierbarkeit dar, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ die erste und $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ die zweite Dipol-Hyperpolarisierbarkeit. $A_{\gamma:\alpha\beta}$, $B_{\gamma\delta:\alpha\beta}$ und $C_{\alpha\beta:\gamma\delta}$ werden in 8) als Quadrupol-Polarisierbarkeiten bezeichnet. Symmetrieeigenschaften verschiedener Polarisierbarkeitstensoren sowie die Abhängigkeit solcher Tensoren von der Wahl des Koordinatensystems werden in 8), 32), 35-37) beschrieben.

Der Erwartungswert des molekularen Dipolmoments, μ_α^{ges} , berechnet sich in der Born-Oppenheimer-Näherung nach einer Beziehung, die man durch Einsetzen von (2.12) in (2.24) und unter Verwendung von (2.4) erhält (die Wellenfunktionen $\Psi_R(r)$ und $\chi(R)$ seien jede für sich normiert):

$$\mu_\alpha^{\text{ges}} = \langle \chi(R) | \mu_\alpha^{\text{ges}}(R) | \chi(R) \rangle_R \quad (2.30)$$

mit

$$\mu_{\alpha}^{\text{ges}}(R) = \left\langle \Psi_R(r) \left| \sum_i \frac{m}{\alpha i} \right| \Psi_R(r) \right\rangle_r + \sum_A \frac{m}{\alpha A} \quad (2.31)$$

Die Indices r und R an den schließenden Klammern der Integrale sollen andeuten, daß über die Orts- und Spinkoordinaten aller Elektronen (r) und aller Kerne (R) zu integrieren ist.

$\mu_{\alpha}^{\text{ges}}(R)$ ist das molekulare Dipolmoment in der "Näherung fixierter Kerne".

Der Erwartungswert des Quadrupolmoments, $\theta_{\alpha\beta}^{\text{ges}}$, berechnet sich in Analogie zu (2.30) mit (2.31) nach der Gleichung

$$\theta_{\alpha\beta}^{\text{ges}} = \left\langle \chi(R) \left| \theta_{\alpha\beta}^{\text{ges}}(R) \right| \chi(R) \right\rangle_R \quad (2.32)$$

mit

$$\theta_{\alpha\beta}^{\text{ges}}(R) = \left\langle \Psi_R(r) \left| \sum_i \frac{I}{\alpha\beta i} \right| \Psi_R(r) \right\rangle_r + \sum_A \frac{I}{\alpha\beta A} \quad (2.33)$$

3. Finite Perturbation Theory (FPT)

Das Konzept der FPT besteht darin, den Hamilton-Operator, der einem quantenchemischen Näherungsverfahren zugrunde liegt, durch den gestörten-Hamilton-Operator (Hamilton-Operator plus Störoperator) zu ersetzen. Während störungstheoretische Konzepte streng nur dann gelten, wenn die Störung infinitesimal klein ist, sind mit dem Konzept der FPT auch endliche Störungen vereinbar.

Im Rahmen der FPT liegt es daher nahe, Polarisierbarkeiten auf folgendem Wege zu ermitteln: Für verschiedene Werte der Feldgrößen berechnet man die Werte der Gesamtenergie oder der Multipolmomente (falls die verwendete Näherungswellenfunktion das Hellmann-Feynman-Theorem nicht erfüllt, hat man alle Werte zu berechnen). Diesen Werten paßt man z.B. mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Polynome der Form (2.18), (2.28) und (2.29) an. Dadurch erhält man die gesuchten Polarisierbarkeitswerte als Koeffizienten der Polynome.

Die Elektronenpolarisierbarkeiten sind aus der Reihenentwicklung der Gesamtenergie bzw. der Multipolmomente in der "Näherung fixierter Kerne" zu ermitteln. Als feste Kernanordnung wird für alle Feldgrößen i.a. die Gleichgewichtsanordnung $R_{e,0}$ der Kerne ohne äußeres Feld gewählt. $E(R_{e,0})$ und $\psi_{R_{e,0}}(r)$ erhalten wir als Näherungslösungen zur Schrödinger-Gleichung (2.13) mit den im weiteren beschriebenen Verfahren. $\mu_{\alpha}^{\text{ges}}(R_{e,0})$ und $O_{\alpha\beta}^{\text{ges}}(R_{e,0})$ sind mit der Näherungsfunktion $\psi_{R_{e,0}}(r)$ aus (2.31) bzw. (2.33) zu berechnen.

Unsere Betrachtung elektrischer Polarisierbarkeiten beschränkt sich auf zweiatomige Moleküle. Die Gesamtenergie $\mathcal{E}$ eines solchen Moleküls im äußeren elektrischen Feld, in der die Schwingungsbewegung der Kerne zu berücksichtigen ist, ermitteln wir auf folgendem Wege: In der "Näherung fixierter Kerne" werden bei verschiedenen Kernabständen R die Gesamtenergiewerte $E(R)$ berechnet. Diese Werte nähern wir durch die Potentialfunktion eines harmonischen Oszillators an. $\mathcal{E}$ und $\chi(R)$ erhält man dann als (exakte) Lösungen der Schrödinger-Gleichung (2.16). Mit $\chi(R)$ und der Dipolmoment-Funktion $\mu_{\alpha}^{\text{ges}}(R)$, die wir ähnlich wie die Funktion $E(R)$ aus den Berechnungen bei verschiedenen Kernabständen gewinnen, läßt sich gemäß (2.30) das Dipolmoment $\mu_{\alpha}^{\text{ges}}$ berechnen.

Die Elektronenwellenfunktionen $\Psi_R(r)$ werden in dieser Arbeit durch semiempirische Valenzelektronenberechnungen approximiert. Diese leiten sich aus allgemeineren Verfahren her, nämlich der Hartree-Fock-Self-Consistent-Field-(SCF)-Methode bzw. der Roothaan-SCF-Methode (für den Grundzustand) und der darauf aufbauenden Methode der Konfigurationenwechselwirkung (SCF-CI) (für angeregte Zustände), in der hier nur einfach angeregte Konfigurationen berücksichtigt werden. Der Einschluß des elektrischen Feldes im Rahmen der FPT wird zunächst an diesen Verfahren vollzogen (s. Abschnitte 4.1. und 4.2.). Abweichungen hiervon, die für semiempirische Valenzelektronen-Verfahren spezifisch sind, werden im Abschnitt 4.4. beschrieben.

Den genannten Verfahren liegt der "Elektronen-Hamilton-Operator" $\underline{H}^0$ zugrunde:

$$\underline{H}^0 = \underline{x}^0 - \underline{T}_R \quad (3.1)$$

(vgl. mit (2.15)). Ebenfalls gemeinsam ist den Verfahren die Variation des Energie-Integrals

$$E = \langle \Psi | \underline{H}^0 | \Psi \rangle, \quad (3.2)$$

in dem Ψ den für jedes Verfahren charakteristischen (normierten) Ansatz der Wellenfunktion bedeutet. (In (3.2) wie auch im weiteren steht E für $E(R)$ und Ψ für $\Psi_R(r)$. Die ausführlichen Symbole werden nur benutzt, wenn die Abhängigkeit von der Kernanordnung hervor-gehoben werden soll.)

Im Rahmen der FPT ist an Stelle der Variation des Energie-Integrals (3.2) die Variation des Energie-Integrals

$$E = \langle \Psi | \underline{H} | \Psi \rangle \quad (3.3)$$

durchzuführen, in dem

$$\underline{H} = \underline{H}^0 + \underline{W} \quad (3.4)$$

mit

$$\begin{aligned} \underline{W} = & Q \phi_0 - F_\alpha \sum_A \underline{H}_{\alpha A} - \frac{1}{3} F'_{\alpha\beta} \sum_A \underline{T}_{\alpha\beta A} - \dots \\ & - F_\alpha \sum_i \underline{H}_{\alpha i} - \frac{1}{3} F'_{\alpha\beta} \sum_i \underline{T}_{\alpha\beta i} - \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

(s. Gl'n. (2.3), (2.4) und (2.7)).

In der betrachteten "Näherung fixierter Kerne" sind (bei gegebenen Feldgrößen) die Terme der ersten Zeile in (3.5) Konstanten. Die Terme der zweiten Zeile enthalten nur Einelektronenoperatoren, die sich bei der Variation wie die Einelektronenoperatoren des feld-freien Hamilton-Operators verhalten.

4. Näherungsmethoden in der Finite Perturbation Theory

4.1. Hartree-Fock- und Roothaan-Methode

In der Hartree-Fock-Methode wird die Elektronenwellenfunktion Ψ als Slater-Determinante über Spinorbitale angesetzt, die wir im Fall eines closed-shell-Grundzustandes in der Form

$$\Psi = \left| \psi_1^\alpha(1) \psi_1^\beta(2) \dots \psi_i^\alpha(j) \psi_i^\beta(j+1) \dots \psi_{N/2}^\alpha(2N-1) \psi_{N/2}^\beta(2N) \right| \quad (4.1)$$

schreiben können. Die ψ_i sind die Ortsfunktionen, α und β die Spinfunktionen der $2N$ Elektronen.

Die Variation des Energie-Integrals (3.2) mit der Slater-Determinante (4.1) für Ψ führt zur Hartree-Fock-Gleichung

$$\underline{\mathcal{F}}^0 \psi_m = \epsilon_m \psi_m \quad (4.2)$$

mit dem Einelektronenoperator $\underline{\mathcal{F}}^0$ (Fock-Operator) und der Orbitalenergie ϵ_m . Die entsprechende Variation des Energie-Integrals (3.3) führt zur "feldabhängigen Hartree-Fock-Gleichung"

$$\underline{\mathcal{F}} \psi_m = \epsilon_m \psi_m \quad (4.3)$$

mit dem "feldabhängigen Fock-Operator"

$$\underline{\mathcal{F}} = \underline{\mathcal{F}}^0 - F_\alpha \underline{M}_\alpha - \frac{1}{3} F_{\alpha\beta}' \underline{I}_{\alpha\beta} - \dots \quad (4.4)$$

Hierin bedeutet $\underline{\mathcal{F}}^0$ der "feldfreie Fock-Operator", der formal wie in der "feldfreien Hartree-Fock-Methode" aufgebaut wird.

In der Roothaan-Methode setzt man die Ortsfunktionen ψ_m (i.a. MOs) als Linearkombinationen von Basisfunktionen ϕ_μ (i.a. AOs) an:

$$\psi_m = \sum_{\mu} c_{\mu m} \phi_{\mu} \quad (4.5)$$

An Stelle von (4.3) sind dann die "feldabhängigen Roothaan-Gleichungen"

$$(\mathcal{F} - \epsilon_m S) C_m = 0 \quad (4.6)$$

mit

$$|\mathcal{F} - \epsilon_m S| = 0 \quad (4.7)$$

zu lösen.

$\mathcal{F}$ ist die entsprechend (4.4) aufgebaute "feldabhängige Fock-Matrix"

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}^0 - F_\alpha M_\alpha - \frac{1}{3} F'_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta} - \dots \quad (4.8)$$

mit der "feldfreien Fock-Matrix" $\mathcal{F}^0$,

$$\mathcal{F}_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | \mathcal{F}^0 | \phi_\nu \rangle, \quad (4.9)$$

der (Einelektronen-) "Dipolmomentmatrix" M_α ,

$$(M_\alpha)_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | M_\alpha | \phi_\nu \rangle, \quad (4.10)$$

und der (Einelektronen-) "Quadrupolmomentmatrix" $T_{\alpha\beta}$,

$$(T_{\alpha\beta})_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | T_{\alpha\beta} | \phi_\nu \rangle. \quad (4.11)$$

S ist die Matrix der Überlappungsintegrale

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (4.12)$$

und C_m der Spaltenvektor der Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu m}$ in (4.5).

Die Gesamtenergie E berechnet sich mit Hilfe der Orbitalenergien ϵ_m in der feldabhängigen Hartree-Fock-Methode formal genauso wie in der feldfreien Hartree-Fock-Methode; nur hat man in der feldabhängigen Methode noch die konstanten Terme des Störoperators $\underline{W}$ (erste Zeile in (3.5)) hinzuzuaddieren.

Die Berechnung der Multipolmomente gemäß (2.31) bzw. (2.33) bleibt durch den Einschluß des elektrischen Feldes formal unverändert.

4.2. SCF-CI-Methode

In der CI (Configuration Interaction)-Methode setzt man die Variationsfunktion Ψ allgemein als Linearkombination von Slater-Determinanten Φ_K an:

$$\Psi = \sum_K a_K \Phi_K \quad . \quad (4.13)$$

Hier seien unter den Φ_K "spinrichtige Konfigurationen" verstanden, d.h. solche Slater-Determinanten und bestimmte Linearkombinationen von Slater-Determinanten, die Eigenfunktionen zu den Gesamtspinoperatoren $\underline{S}^2$ und $\underline{S}_Z$ sind. Neben der Konfiguration des closed-shell-Grundzustandes seien nur einfach angeregte Konfigurationen betrachtet. Für den Übergang eines Elektrons aus einem Orbital ψ_i der closed-shell-Slater-Determinante in ein unbesetztes Orbital ψ_u lassen sich vier spinrichtige einfach angeregte Konfigurationen angeben: die Singulett-Funktion

$$^1\phi_i^u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1\bar{1} \dots i\bar{u} \dots N\bar{N}| - |1\bar{1} \dots \bar{i}u \dots N\bar{N}| \right\} \quad (4.14)$$

und die Triplet-Funktionen

$$M_{S=0}^3\phi_i^u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1\bar{1} \dots i\bar{u} \dots N\bar{N}| + |1\bar{1} \dots \bar{i}u \dots N\bar{N}| \right\} \quad (4.15)$$

$$M_{S=1}^3\phi_i^u = |1\bar{1} \dots iu \dots N\bar{N}| \quad (4.16)$$

und

$$M_{S=-1}^3\phi_i^u = |1\bar{1} \dots \bar{i}\bar{u} \dots N\bar{N}| \quad (4.17)$$

Ein Symbol j steht hierbei für das Spinorbital $\psi_{j\alpha}$ und ein Symbol $\bar{j}$ für das Spinorbital $\psi_{j\beta}$. Die Hochzahlen 1 und 3 kennzeichnen die Multiplizität der Konfiguration. Die M_S -Werte sind die Eigenwerte zum S_z -Operator.

Die Variation des Energie-Integrals (3.2) mit dem CI-Ansatz (4.13) für Ψ führt bei Verwendung orthonormierter Konfigurationen zu

$$(H^0 - E_M \mathbf{1}) \mathbf{A}_M = 0 \quad (4.18)$$

mit

$$|H^0 - E_M \mathbf{1}| = 0. \quad (4.19)$$

H^0 ist die Matrix der Integrale

$$H_{KL}^0 = \langle \phi_K | H^0 | \phi_L \rangle, \quad (4.20)$$

$\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix und $\mathbf{A}_M$ der Spaltenvektor der Koeffizienten a_{KM} zur M-ten Lösung

$$\Psi_M = \sum_K a_{KM} \phi_K. \quad (4.21)$$

E_M ist die zugehörige Gesamtenergie.

In der SCF-CI-Methode baut man die Konfigurationen aus den zum Hamilton-Operator H^0 berechneten (selbstkonsistenten) MOs und VOs ("Virtuelle Orbitale") der Hartree-Fock- bzw. Roothaan-Methode auf. Angeregte Zustände werden dann ohne Beimischen der closed-shell-Slater-Determinante des Grundzustandes beschrieben (s. Brillouin'sches Theorem³⁸⁾). Die Matrixelemente H_{KL}^0 zwischen den einfach angeregten Konfigurationen berechnen sich aus SCF-Orbitalenergien und Zweielektronenintegralen über SCF-MOs und -VOs³⁹⁾.

Ersetzt man den Hamilton-Operator $\underline{H}^0$ durch den gestörten Operator $\underline{H}$, so hat man an Stelle von (4.18) und (4.19) zu schreiben:

$$(\underline{H} - E_M \mathbf{1}) A_M = 0 \quad (4.22)$$

und

$$|\underline{H} - E_M \mathbf{1}| = 0 \quad (4.23)$$

Die Matrixelemente H_{KL}

$$H_{KL} = \langle \phi_K | \underline{H} | \phi_L \rangle \quad (4.24)$$

berechnen sich bei Verwendung von SCF-MOs (-VOs) zum Hamilton-Operator $\underline{H}$ (s. Hartree-Fock- bzw. Roothaan-Methode in der FPT) formal genauso wie die Matrixelemente H_{KL}^0 , da nur die SCF-Orbitalenergien und Zweielektronenintegrale über SCF-MOs und -VOs in die Berechnung eingehen.

Außer der Gesamtenergie des M-ten Zustandes eines Moleküls im elektrischen Feld, die eine Lösung der Gl. (4.23) ist, sind die zugehörigen Multipolmomente von Interesse. Für das Dipolmoment in der "Näherung fixierter Kerne" hat man in (2.31) die CI-Wellenfunktion (4.21) einzusetzen. Die ϕ_K sind gemäß dem Nichtkombinationssatz ⁴⁰⁾ entweder Singulett-Funktionen oder Triplett-Funktionen bestimmter Gesamtspinkomponente M_S (s. Gl.n. (4.14) bis (4.17)). Es folgt (mit den Symbolen $\mu_{\alpha M}^{\text{ges}}$ bzw. $\mu_{\alpha 0}^{\text{ges}}$ an Stelle von $\mu_{\alpha M}^{\text{ges}}(R)$ bzw. $\mu_{\alpha 0}^{\text{ges}}(R)$) für einen Singulett- oder Triplett-Zustand

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha M}^{\text{ges}} &= \mu_{\alpha 0}^{\text{ges}} + \sum_K a_{KM}^2 \left[(M_\alpha)_{uu} - (M_\alpha)_{ii} \right] \\ &+ 2 \sum_{P < Q} \sum_Q a_{PM} a_{QM} (M_\alpha)_{uv} - 2 \sum_{R < S} \sum_S a_{RM} a_{SM} (M_\alpha)_{ij} \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei $\mu_{\alpha 0}^{\text{ges}}$ das Dipolmoment des closed-shell-Grundzustandes ist.

$(M_\alpha)_{ij}$ steht für das Integral

$$(M_\alpha)_{ij} = \langle \psi_i | \underline{M}_\alpha | \psi_j \rangle \quad (4.26)$$

über MOs bzw. VOs.

Die Einfachsumme in (4.25) läuft über alle Konfigurationen (Elektronenübergang vom MO ψ_i zum VO ψ_u). Die erste Doppelsumme läuft über alle Konfigurationenpaare (ϕ_p, ϕ_q) , in denen sich die Konfigurationen jeweils nur durch ein VO (ψ_u bzw. ψ_v) unterscheiden. Entsprechend läuft die zweite Doppelsumme über alle Konfigurationenpaare (ϕ_R, ϕ_S) , in denen sich die Konfigurationen jeweils nur durch ein MO (ψ_i bzw. ψ_j) unterscheiden.

Entwickelt man die MOs und VOs gemäß (4.5) nach den Basisfunktionen ϕ_μ , so folgt aus (4.25)

$$\mu_{\alpha M}^{\text{ges}} = \mu_{\alpha o}^{\text{ges}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_M')_{\mu\nu} (M_{\alpha})_{\mu\nu} \quad (4.27)$$

mit

$$(P_M')_{\mu\nu} = \sum_K a_{KM}^2 (c_{\mu u} c_{\nu u} - c_{\mu i} c_{\nu i}) + 2 \sum_{P < Q} \sum a_{PM} a_{QM} c_{\mu u} c_{\nu v} - 2 \sum_{R < S} a_{RM} a_{SM} c_{\mu i} c_{\nu j} \quad (4.28)$$

Die Bedeutung der Summationen ist entsprechend wie in (4.25).

Die Beziehung für das Quadrupolmoment $\Theta_{\alpha\beta M}^{\text{ges}}$ des M-ten angeregten Zustandes ist der Dipolmomentgleichung (4.27) analog:

$$\Theta_{\alpha\beta M}^{\text{ges}} = \Theta_{\alpha\beta o}^{\text{ges}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_M')_{\mu\nu} (T_{\alpha\beta})_{\mu\nu} \quad (4.29)$$

mit dem Quadrupolmoment des closed-shell-Grundzustandes, $\Theta_{\alpha\beta o}^{\text{ges}}$.

Anmerkung: Die Gesamtelektronendichte $\mathcal{G}_M$ des M-ten angeregten Zustandes ist durch die Beziehung

$$\mathcal{G}_M = \mathcal{G}_o + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_M')_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (4.30)$$

gegeben, in der

$$S_0 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (4.31)$$

die Gesamtelektronendichte des closed-shell-Grundzustandes ist (P = Dichtematrix des Grundzustandes). P_M' hat die Bedeutung der "Differenzdichtematrix" zwischen der Dichtematrix P_M des angeregten Zustandes und der des Grundzustandes:

$$P_M = P_0 + P_M' \quad (4.32)$$

4.3. Anmerkungen zum Hellmann-Feynman-Theorem

Das Hellmann-Feynman-Theorem (s.S.9) gilt nicht nur für exakte Eigenfunktionen zu einem vom Parameter λ (z.B. F_{α} oder $F'_{\alpha\beta}$) abhängenden Hamilton-Operator $\underline{H}$, sondern auch für gewisse Näherungsfunktionen ⁴¹⁻⁴³). In seiner Arbeit über "Brillouin's theorem and the Hellmann-Feynman theorem for Hartree-Fock wave functions" ⁴³) weist Coulson darauf hin, daß nur Näherungsfunktionen der Hartree-Fock-Methode, nicht aber die der Roothaan-Methode das HFT erfüllen. Hier soll, aufbauend auf dem Gedankengang von Coulson, gezeigt werden, daß unter bestimmten Bedingungen das HFT auch für Näherungsfunktionen der Roothaan-Methode gilt. (Diese Bedingungen werden bei unseren Berechnungen der Elektronenpolarisierbarkeiten eingehalten.)

Eine reelle Näherungsfunktion Ψ erfüllt das HFT dann und nur dann, wenn das Integral

$$\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \left| \underline{H} \right| \Psi \right\rangle \quad (4.33)$$

verschwindet.

Mit der closed-shell-Slater-Determinante (4.1) für Ψ ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = & \left| \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} \alpha \psi_1 \beta \dots \psi_n \beta \right| + \left| \psi_1 \alpha \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} \beta \dots \psi_n \beta \right| \\ & + \dots + \left| \psi_1 \alpha \psi_1 \beta \dots \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \beta \right|. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Nimmt man den allgemeinen Fall an, daß die Basisfunktionen ϕ_μ von λ abhängen, so gilt für die partielle Ableitung von (4.5) nach λ

$$\frac{\partial \psi_m}{\partial \lambda} = \sum_{\mu} c_{\mu m} \frac{\partial \phi_{\mu}}{\partial \lambda} + \sum_{\mu} \frac{\partial c_{\mu m}}{\partial \lambda} \phi_{\mu}. \quad (4.35)$$

Während der zweite Summenterm in der (beschränkten) Basis der MOs ψ_i und der VOs ψ'_u exakt dargestellt werden kann, ist die exakte Darstellung des ersten Summenterms nur bei Erweiterung dieser Basis um i.a. unendlich viele Basisfunktionen ψ''_k möglich, so daß

$$\frac{\partial \psi_m}{\partial \lambda} = \sum_{i \neq m} d_{im} \psi_i + \sum_u d'_{um} \psi'_u + \sum_k d''_{km} \psi''_k \quad (4.36)$$

(d_{mm} ist gleich Null, da vorausgesetzt sei, daß die ψ_i für alle Werte von λ normiert sind).

Setzt man (4.36) in (4.34) ein, so werden mit den ψ'_u und ψ''_k die einfach angeregten Konfigurationen Φ'_K und Φ''_L gebildet (während die mit den ψ_i gebildeten Determinanten verschwinden). Daher gilt

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = \sum_K a'_K \Phi'_K + \sum_L a''_L \Phi''_L. \quad (4.37)$$

Hiermit läßt sich das Integral (4.33) folgendermaßen schreiben:

$$\sum_K a'_K \langle \phi'_K | \underline{H} | \Psi \rangle + \sum_L a''_L \langle \phi''_L | \underline{H} | \Psi \rangle. \quad (4.38)$$

Die Integrale $\langle \phi'_K | \underline{H} | \Psi \rangle$ verschwinden aufgrund des Brillouin'schen Theorems. Nicht anwendbar dagegen ist das Brillouin'sche Theorem auf die Integrale $\langle \phi''_L | \underline{H} | \Psi \rangle$, da die Funktionen ψ_k keine SCF-Orbitale sind. Daher ist i.a. (d.h. wenn sich nicht gerade die Beiträge der Integrale $\langle \phi''_L | \underline{H} | \Psi \rangle$ gegenseitig aufheben) das Integral (4.33) ungleich Null und damit das HFT nicht erfüllt. (In der Hartree-Fock-Methode treten aufgrund der unendlich großen Basis keine Konfigurationen ϕ''_L auf.) Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit dem Hinweis Coulsons.

Hängen jedoch die Basisfunktionen ϕ_μ nicht von λ ab, so verschwindet der erste Summenterm in (4.35). Da der zweite Summenterm in der Basis der MOs und VOs allein exakt dargestellt werden kann, werden keine Konfigurationen ϕ''_L gebildet. In diesem Fall also erfüllen die Näherungsfunktionen der Roothaan-Methode das HFT ! (Vgl. hierzu auch eine von Pople et al. ⁷⁾ angegebene Beweisführung.)

Ähnlich lassen sich auch die Näherungsfunktionen der SCF-CI-Methode untersuchen. Leitet man die CI-Wellenfunktion (4.13) partiell nach λ ab, so erhält man

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = \sum_K (a_K \frac{\partial \phi_K}{\partial \lambda} + \frac{\partial a_K}{\partial \lambda} \phi_K) . \quad (4.39)$$

Mit der (üblichen) Einschränkung, daß die MOs und VOs der Konfigurationen aus λ -unabhängigen Basisfunktionen berechnet werden, ergibt sich entsprechend (4.34) bis (4.37)

$$\frac{\partial \phi_K}{\partial \lambda} = b_K^{(0)} \phi^{(0)} + \sum_I b_{IK}^{(1)} \phi_I^{(1)} + \sum_J b_{JK}^{(2)} \phi_J^{(2)}. \quad (4.40)$$

Zur Ableitung $\frac{\partial \phi_K}{\partial \lambda}$ mischen also außer den einfach angeregten Konfigurationen $\phi_I^{(1)}$ auch die closed-shell-Konfiguration des Grundzustandes $\phi^{(0)}$ und zweifach angeregte Konfigurationen $\phi_J^{(2)}$ bei. Setzt man (4.39) mit (4.40) sowie (4.13) in (4.33) ein, so erhält man eine Summe von Konfigurationen-Mechselwirkungs-Integralen, die außer den Integralen zwischen der closed-shell-Konfiguration und den einfach angeregten Konfigurationen von Null verschieden sein können. Näherungsfunktionen der SCF-CI-Methode erfüllen also das HFT i.a. nicht, auch dann nicht, wenn die Basisfunktionen der MOs und VOs nicht von λ abhängen.

4.4. Semiempirische Valenzelektronenmethoden

Semiempirische Valenzelektronenmethoden gehen aus der Roothaan-Methode durch folgende allgemeine Näherungen hervor:

1. Nur die Valenzelektronen der am Molekülaufbau beteiligten Atome werden explizit berücksichtigt. Die "inner-shell-Elektronen" eines Atoms bilden mit dem Kern zusammen den nicht polarisierbaren Atomrumpf ("core").
2. Die Basisfunktionen sind nicht-hybridisierte Slater-AOs (in der CNDO/2D-Methode Löwdin-orthogonalisierte Slater-AOs), die pro Atom derselben Hauptquantenzahl angehören.
3. In Überlappungsintegralen und Zweielektronenintegralen wird die differentielle Überlappung zweier AOs vernachlässigt, wenn diese an verschiedenen Atomen lokalisiert sind. Dadurch verschwinden die meisten Integrale der Roothaan-Methode.

Die verbleibenden Integrale müssen allerdings modifiziert werden (teilweise durch Einführen semiempirischer Parameter), damit das Verfahren rotationsinvariant bleibt und zu Erwartungswerten führt, die mit ab-initio-Berechnungen bzw. experimentellen Ergebnissen vergleichbar sind. In der Art und Weise, in der die verbleibenden Integrale neu bestimmt werden, unterscheiden sich die einzelnen semiempirischen Methoden. (Soweit diese Unterschiede zur Interpretation der Polarisierbarkeitsberechnungen herangezogen werden können, werden sie im Abschnitt 5 erläutert.)

Um das elektrische Feld in die semiempirischen Valenzelektronenmethoden konsistent mit der Näherung einzuschließen, die zweiatomige differentielle Überlappung zu vernachlässigen, sind (außer in der CNDO/2D-Methode) sämtliche Zweizentrenintegrale der Matrizen M_{α} und $T_{\alpha\beta}$ gleich Null zu setzen. Mit der CNDO-Näherung ist prinzipiell auch die zusätzliche Vernachlässigung sämtlicher Einzentren-Nichtdiagonalelemente vereinbar.

In der CNDO/2D-Methode wird die Fock-Matrix $\mathcal{F}^0$ der CNDO/2-Methode als Darstellung des Fock-Operators $\mathcal{F}^0$ in der Basis Löwdin-orthogonalisierter AOs ⁴⁴⁾ interpretiert. Zur Aufstellung der feldabhängigen Fock-Matrix $\mathcal{F}$ in dieser Basis müssen die Matrizen M_{α} und $T_{\alpha\beta}$, für die sämtliche Integrale in der deorthogonalisierten Basis auszurechnen sind, Löwdin-transformiert werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = \mathcal{F}^0 - F_{\alpha} \left(S^{-\frac{1}{2}} M_{\alpha} S^{-\frac{1}{2}} \right) \\ - \frac{1}{3} F'_{\alpha\beta} \left(S^{-\frac{1}{2}} T_{\alpha\beta} S^{-\frac{1}{2}} \right) - \dots \end{aligned} \quad (4.41)$$

Die Eigenvektormatrix C , die das CNDO/2-Verfahren durch die Diagonalisierung der Fock-Matrix (4.41) liefert, ist in die Matrix C' bezüglich der deorthogonalisierten AOs mit Hilfe der Gleichung

$$C' = S^{-\frac{1}{2}} C \quad (4.42)$$

zu transformieren.

Anmerkung: Näherungsfunktionen semiempirischer Valenzelektronenmethoden erfüllen das Hellmann-Feynman-Theorem genauso wie Näherungsfunktionen der exakten Poothaan-Methode, vorausgesetzt, daß die Basisfunktionen von λ unabhängig sind (s.S. 21ff). Dies liegt daran, daß das Brillouin'sche Theorem für alle SCF-Verfahren und somit unabhängig davon gilt, wie die Integrale der Poothaan-Methode angenähert werden. Zu beachten ist jedoch, daß diese Näherungen im gesamten Verfahren konsistent angewendet werden. (So sind z.B. bei der Berechnung des Dipolmoments dieselben Integrale $(M_\alpha)_{\mu\nu}$ zu vernachlässigen wie bei der Aufstellung des Fock-Operators.)

5. Anwendungen und Ergebnisse

5.1. Elektronenpolarisierbarkeiten von Molekülen im Grundzustand

Da man zur Berechnung der Elektronenpolarisierbarkeiten die Kernanordnung eines Moleküls für alle Werte der Feldgrößen gleich zu wählen hat, hängen die Basis- Δ Os der Valenzelektronenmethoden nicht von den Feldparametern ab und die berechneten Näherungsfunktionen erfüllen das Hellmann-Feynman-Theorem. Um die Polarisierbarkeiten zu ermitteln, braucht man daher z.B. nur die Reihenentwicklungen der Multipolmomente, (2.28) und (2.29), zu untersuchen. Die Diagonalkomponenten der Polarisierbarkeiten sowie einen Teil der Nichtdiagonalkomponenten erhält man, indem man nur einer Komponente der Feldstärke oder des Feldgradienten von Null verschiedene Werte gibt. Auf diese Weise reduzieren sich die Gln. (2.28) und (2.29) zu

$$\mu_{\alpha}^{\text{ges}} = \mu_{\alpha} + \alpha_{\alpha z} F_z + \frac{1}{2} \beta_{\alpha zz} F_z^2 + \frac{1}{6} \gamma_{\alpha zzz} F_z^3 + \dots \quad (5.1)$$

und

$$\rho_{\alpha\beta}^{\text{ges}} = \rho_{\alpha\beta} + A_{z:\alpha\beta} F_z + \frac{1}{2} B_{zz:\alpha\beta} F_z^2 + \dots \quad (5.2)$$

wenn nur $F_z \neq 0$,

und entsprechend zu

$$\mu_{\alpha}^{\text{ges}} = \mu_{\alpha} + \frac{1}{3} A_{\alpha:zz} F'_{zz} + \dots \quad (5.3)$$

und

$$\rho_{\alpha\beta}^{\text{ges}} = \rho_{\alpha\beta} + C_{\alpha\beta:zz} F'_{zz} + \dots, \quad (5.4)$$

wenn nur $F'_{zz} \neq 0$.

In diesen Gleichungen ist der Index z gegen die Indices x und y austauschbar.

Für die Berechnung von Polarisierbarkeitskomponenten, die durch die Gln. (5.1) bis (5.4) nicht erfaßt werden, müssen gleichzeitig mehrere Komponenten der Feldstärke oder des Feldgradienten von Null verschieden gewählt werden (s.S. 43).

Anmerkung: Der Feldgradient $F'_{\alpha\beta}$ in (2.28) und (2.29) hat die Laplace-Gleichung (2.10) zu erfüllen. Diese Einschränkung ist bei der Herleitung von (5.3) und (5.4) aus rechnerischen Gründen aufgehoben.

Für die Feldstärke wählen wir jeweils mindestens sieben Werte im Bereich von -3 bis $+3 \cdot 10^8$ V/cm, für den Feldgradienten entsprechend im Bereich von -3 bis $+3 \cdot 10^{16}$ V/cm². Die Anpassung der Polynome an die erhaltenen Multipolmomente erfolgt mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Das Koordinatensystem wird für jedes Molekül so gewählt, daß die Koordinatenachsen mit den Hauptachsen der Polarisierbarkeit $\alpha_{\alpha\beta}$ zusammenfallen (s. Tabellen). Der Koordinatenursprung liegt stets im Molekülschwerpunkt. Als Gleichgewichtsanordnungen der Kerne werden experimentelle Molekülgeometrien verwendet.

5.1.1. Dipol-Polarisierbarkeiten

In den Tabellen 1 und 2 sind die mit verschiedenen semiempirischen Verfahren berechneten Diagonalkomponenten α_{zz} , α_{xx} und α_{yy} einiger einfacher Moleküle zusammengestellt, die aus Atomen der ersten beiden Perioden bestehen. Die Tabelle 3 enthält die mittleren Polarisierbarkeiten α

$$\alpha = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad . \quad (5.5)$$

Die CNDO/2-Werte sind teilweise den Arbeiten von Hush und Williams^{13,14)} entnommen. Im Fall großer Diskrepanzen zwischen diesen Werten und unseren sind beide Werte angegeben. Mit der CNDO/2-, der MINDO/1- und der MINDO/2-Methode sind alle tabellierten Moleküle berechnet worden (MINDO/2 ist allerdings auf Moleküle mit Fluor nicht anwendbar^{*)}). Die Berechnungen mit der CNDO/2D- und der CNDO/S-Methode beschränken sich auf eine Auswahl der tabellierten Moleküle. INDO-Polarisierbarkeiten sind in die Tabelle nicht aufgenommen, da sie nur wenig von den CNDO/2-Werten abweichen. Z.B. gilt für CO (CNDO/2-Werte in Klammern, alle Werte in 10^{-24} cm^3)

$$\alpha_{zz} = 1.10 \quad (1.070^{13})$$

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 0.62 \quad (0.709^{13})$$

und für C_2H_4

$$\alpha_{zz} = 2.24 \quad (2.46)$$

$$\alpha_{xx} = 1.08 \quad (1.09)$$

$$\alpha_{yy} = 0.42 \quad (0.49)$$

Ähnlich verhalten sich die nicht tabellierten MINDO/2F-Werte zu den MINDO/2-Werten. Die MINDO/2F-Werte für F_2 sind

$$\alpha_{zz} = 2.06$$

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 0.05$$

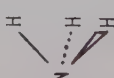
und für FH

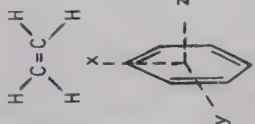
$$\alpha_{zz} = 0.33$$

$$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 0.04$$

*) Diese Berechnungen (außer denen des Benzols) sind publiziert⁴⁵⁾.

Tabelle 1. Polarisiertbarkeiten α_{zz} (in 10^{-24} cm^3)

Molekül a	CNDO/2 CNDO/2D CNDO/S MINDO/1 MINDO/2					theor. Vergleichswerte semiemp. b ab initio sonst. c			exp. d
	CNDO/2	CNDO/2D	CNDO/S	MINDO/1	MINDO/2	semiemp. b	ab initio	sonst. c	
H - H	0.455 13)			1.02	0.47	0.21 46) 0.983 47) 1.664 48) 1.35 49)	0.971 9) 0.945 51) 1.293 52)	1.92 61)	0.934 1) 1.028 63)
F - F	0.936 13)			2.25		1.904 48) 1.08 50)	2.245 53) 2.15 54)		
F - H	0.327 ^e 14)			0.60		0.32 46) 0.63 46) 0.830 48) 1.168 48)	0.732 10) 0.791 52) 1.002 53) 0.859 55) 0.779 56)		
	0.22 ^e 14)	0.47		0.67	0.33	0.91 49)	1.073 56) 1.452 57) 0.749 57)		
 CH ₄	0.21 14) 0.651 ^e 14)	0.28 0.21	0.53	0.53	0.53	1.624 56)	1.889 56) 3.176 57) 1.845 57) 1.831 60)	2.58 61)	2.42 1) 2.41 63)
	0.65 ^e 14)	1.19 0.69	1.64	1.05		2.30 47) 2.82 49)			2.60 1) 2.62 64)

$N \equiv N$	1.153 13)	2.79	2.78	1.10 46) 5.746 48) 4.68 48) 3.74 49) 1.56 50)	4.67 52) 4.043 53)	3.84 61)	2.38 1) 2.23 ₁ 63)
$C \equiv O$	1.070 13)	1.29	2.85	2.26	4.803 48) 3.14 49)	2.11 9) 4.23 52) 4.651 53) 3.221 53) 3.264 57)	2.60 1) 2.33 ₂ 63)
$O = C = O$	1.994 13)	3.39	4.44	3.93	4.85 49)		4.03 63) 4.93 65)
$N = N = O$	2.58		5.58	5.73		3.65 9) 4.07 9)	4.86 1) 4.97 63)
$H - C \equiv N$	1.52 1.862 ^e 14)	2.05	4.71	3.36			3.92 1)
$H - C \equiv C - H$	2.121 13)	2.97	5.09	3.86			5.12 1) 4.73 63)
	2.46	3.21	4.66	5.45	2.40 46) 4.08 46)	5.61 62)	
	1.08	1.69	2.66	2.03			6.35 1) 7.37 66)

a Experimentelle Geometrien.

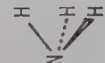
b Aus Störungs- und Variationsrechnungen mit der CNDO/2-Methode bzw. mit modifizierten CNDO/2-Versionen.

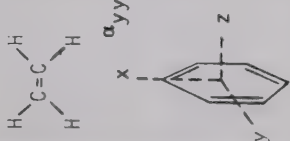
c Aus nicht-quantenchemischen Berechnungen.

d Optische Polarisierbarkeiten, falls nicht anders vermerkt.

e Unter Anwendung von Gl. (1) in 14) ermittelt.

Tabelle 2. Polarisierbarkeiten α_{xx} und α_{yy} (in 10^{-24} cm³)

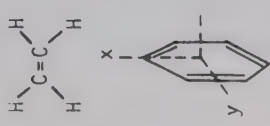
x y z Molekül^a	CNDO/2	CNDO/2D	CNDO/S	MINDO/1	MINDO/2	theor. Vergleichswerte			exp. d
						semiemp. b	ab initio	sonst. c	
H - H F - F F - H α_{xx}  α_{yy}	0.000 13)			0.00	0.00	0.00 46) 0.751 47) 0.572 48) 0.64 49)	0.678 51) 0.801 52)	0.24 61)	0.718 1) 0.714 63)
	0.04 0.017 13)				0.03				
	0.03 0.000 ^e 14)			0.04		0.03 46) 0.22 46) 0.343 48) 0.608 48)	0.364 52) 0.791 53) 0.623 55) 0.525 56)		
	0.63 ^e 14)	1.07		1.42	0.37	1.24 49)	1.191 56) 1.651 57) 1.071 57) 1.279 58) 1.247 59) 0.840 59)		
0.09^e 14) 0.65 1.045^e 14) 0.65^e 14)  CH₄		0.01		0.15	0.14	0.59 49)	0.918 56) 1.226 57) 0.589 57) 1.069 58) 1.011 59) 0.165 59)		
			0.63	1.88	0.83				
		1.20					1.742 56)		2.18 1) 2.12 63)
		1.19	0.69	1.64	1.05	2.30 47) 2.82 49)	1.889 56) 3.176 57) 1.845 57) 1.831 60)	2.58 61)	2.60 1) 2.62 64)

$\text{H}\equiv\text{N}$	0.394 13)	0.60	0.60	0.60	0.40 46) 1.098 48) 1.11 49) 0.94 50)	1.27 52) 1.951 53)	0.72 61)	1.45 1) 1.53 ₅ 63)
$\text{C}\equiv\text{O}$	0.799 13)	0.83	0.83	0.95	1.283 48) 1.16 49)	1.55 52) 1.562 53) 2.086 53) 2.013 57)		1.625 1) 1.80 ₀ 63)
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	0.322 13)	0.34	0.73	0.50	1.22 49)			1.93 63) 2.14 65)
$\text{H}=\text{N}=\text{O}$	0.42	0.71	0.71	0.70				2.07 1) 2.01 63)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	0.46 ^e 14) 0.025 ^e	0.53	0.97	0.77				1.92 1)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	0.33 0.000 13)	0.37	0.73	0.54				2.43 1) 2.87 63)
α_{xx}	1.09	2.34	1.23	3.72	2.00	1.10 46) 2.86 46)	3.96 62)	
α_{yy}	0.49	0.46	0.72	1.02	0.79	0.50 46) 1.77 46)	3.38 62)	
	5.46	9.54	14.14	9.98				12.31 1) 11.12 66)

a, b, c, d, e siehe Tab. 1.

Tabelle 3. Mittlere Polarisierbarkeiten α (in 10^{-24} cm^3)

x y z Molekül^a	CND0/2 CND0/2D CND0/S MIND0/1 MIND0/2				theor. Vergleichswerte		exp. d
					semiemp. b	ab initio sonst. c	
H - H	0.152 13)		0.34	0.16	0.07 46) 0.828 47) 0.936 48) 0.87 49)	0.805 51) 0.965 52)	0.79 1) 0.819 63)
	0.339 0.323 13)		0.77		0.895 48) 0.56 50)	1.332 53) 1.23 54)	
F - F	0.129 ^e 0.109 ^e 14)		0.23		0.13 46) 0.36 46) 0.528 48) 0.795 48)	0.506 52) 0.861 53) 0.702 55) 0.610 56)	
	0.32 ^e 14)	0.52	0.75	0.28	0.91 49)	1.061 56) 1.443 57) 0.803 57) 1.170 58) 1.136 59) 0.498 59)	1.46 ^f 1) 1.49 67)
O H H	0.50 0.914 ^e 14)	0.89	1.43	0.73	1.703 56)		2.26 1) 2.16 ^f 1) 2.18 ^f 1) 2.22 63)
	0.65 ^e 14)	1.19	1.64	1.05	2.30 47) 2.82 49)	1.889 56) 3.176 57) 1.845 57) 1.831 60)	2.60 ^f 1) 2.57 ^f 1) 2.54 1) 2.62 64)
N H H H CH₄						2.58 61)	

$N \equiv N$	0.647 13)	1.33	1.33	0.63 46) 2.648 48) 1.99 49) 1.15 50)	2.40 52) 2.651 52)	1.76 61) 1.76 ₇ 63)	1.76 1) 1.76 ₇ 63)
$C \equiv O$	0.829 13)	0.98	1.58	2.283 48) 1.82 49)	2.44 52) 2.592 53) 2.430 57)		1.95 1) 1.94 _f 1) 1.97 ₇ 63)
$O=C=O$	0.879 13)	1.36	1.97	2.43 49)			2.62 _f 1) 2.59 _f 1) 2.63 63) 2.92 65)
$N=N=O$	1.14		2.33	2.38			3.00 1) 2.92 _f 1) 3.00 63)
$H-C \equiv N$	0.81 _e 0.637 _e 14)	1.04	2.22	1.63			2.59 1) 2.50 _f 1) 2.54 _f 1)
$H-C \equiv C-H$	0.927 0.707 13)	1.24	2.18	1.65			3.33 1) 3.40 _f 1) 3.45 _f 1) 3.49 63)
	1.35	2.00	2.20	3.40	2.36	4.32 62)	4.26 1) 4.08 _f 1) 4.22 63)
	4.00	6.92	10.31	7.33			10.32 1) 10.0 _f 1) 9.9 _f 1) 9.87 66)

a,b,c,d,e siehe Tab. 1.
f aus der Elektronenpolarisation umgerechnet.

Den berechneten Elektronenpolarisierbarkeiten sollten unter den experimentell zugänglichen Größen die (auf die Wellenlänge ∞ extrapolierten) optischen Polarisierbarkeiten entsprechen: Den hochfrequenten Schwingungen des sichtbaren Lichts können praktisch nur die Elektronen folgen, während die Kerne in ihren Gleichgewichtslagen verharren. Die auf die Wellenlänge ∞ extrapolierten optischen Polarisierbarkeiten sind nur als mittlere (aus Elektronenpolarisationen umzurechnende) Polarisierbarkeiten verfügbar. Die hierfür in den Tabellen angegebenen Werte unterscheiden sich allerdings nur wenig von den bei Lichtwellenlängen bestimmten (s. Tabelle 3).

Gemessen an den experimentellen Vergleichswerten und, sofern keine solchen vorhanden sind, an den berechneten Vergleichswerten, erhält man die besten Polarisierbarkeitswerte mit den MINDO-Methoden, insbesondere mit MINDO/1. Die mit diesen Methoden berechneten Polarisierbarkeiten längs der Molekülachse linearer Moleküle und in der Molekülebene planarer Moleküle stimmen i.a. gut mit den Vergleichswerten überein. Die Werte der Polarisierbarkeiten senkrecht zur Molekülachse bzw. -ebene sind allerdings nur etwa halb so groß wie die entsprechenden Vergleichswerte, jedoch ebenfalls besser als die Werte aus den anderen semiempirischen Methoden.

Die schlechtesten Polarisierbarkeitswerte liefert die CNDO/2-Methode, die vielfach weniger als halb so groß sind wie die entsprechenden MINDO-Werte. Verbesserte CNDO-Werte erhält man mit der CNDO/2D-Methode (in praktisch allen Fällen) und mit der CNDO/S-Methode (keine Verbesserung für NH_3 und CH_4 , aber beachtliche Verbesserung für π -Systeme).

Das unterschiedliche Verhalten der semiempirischen Methoden gegenüber dem Einschluß elektrischer Felder läßt sich folgendermaßen deuten: Eine gegebene Störung wird sich auf die MOs umso stärker auswirken, je kleiner dem Betrage nach die Elemente der feldfreien (selbstkonsistenten) Fock-Matrix sind. Die Fock-Matrizen der semiempirischen Verfahren unterscheiden sich vor allem in den Werten der Nichtdiagonalelemente. So sind die Zweizentren-Coreintegrale der CNDO/2-Methode erheblich größer als die der MINDO-Methoden; das gleiche gilt für die Coulomb-Integrale, die die Werte der Nichtdiagonalelemente allerdings weniger stark beeinflussen. Die CNDO/S-Methode nimmt eine Zwischenstellung ein, da ihre Coreintegrale zwischen π -AOs denen der MINDO-Methoden ähneln, während die Coreintegrale zwischen σ -AOs etwa denen der CNDO/2-Methode gleichen. (In der CNDO/S-Methode verringert man für die Berechnung der Coreintegrale die p_{π} - p_{π} -Überlappung.) Dies erklärt die CNDO/2-ähnlichen Polarisierbarkeiten von Molekülen ohne p_{π} - p_{π} -Überlappung (NH_3 , CH_4) und die MINDO-ähnlichen Polarisierbarkeiten der π -Systeme.

Die leichte Überlegenheit der CNDO/2D-Methode gegenüber der CNDO/2-Methode hinsichtlich der Polarisierbarkeiten steht im Einklang mit Ergebnissen aus Berechnungen von Elektronendichten⁶⁸⁻⁷⁰⁾ und Multipolmomenten (insbesondere Quadrupolmomenten)^{22,71,72)} und ist auf die spezielle Eichung des CNDO/2-Verfahrens an ab-initio-Rechnungen zurückzuführen. Die Bindungsparameter β_{AB} sind nämlich so gewählt, daß CNDO/2-Eigenvektoren möglichst gut mit den entsprechenden ab-initio-Eigenvektoren in der Löwdin-orthogonalisierten AO-Basis übereinstimmen. Dagegen weichen MINDO-Eigenvektoren i.a. stark von diesen ab-initio-Eigenvektoren ab. (MINDO-Verfahren

sind u.a. an experimentellen Bindungsenergien geeicht.) Insofern ist die Deorthogonalisierungsprozedur in MINDO-Verfahren nicht zu rechtfertigen.

Die Vernachlässigung sämtlicher Nichtdiagonalelemente in der Dipolmomentmatrix M_α , die im Rahmen der CNDO-Näherung denkbar ist, hat zur Folge, daß die Polarisierbarkeitskomponenten senkrecht zur Bindungsachse linearer Moleküle bzw. senkrecht zur Molekülebene planarer Moleküle verschwinden. Die Werte der anderen Komponenten sind den mit Einzentren-Nichtdiagonalelementen berechneten Ergebnissen ähnlich, wie die folgenden CNDO/2-Beispiele zeigen (in Klammern die mit Einzentren-Nichtdiagonalelementen berechneten Werte; alle Werte in 10^{-24} cm^3):

$$\begin{array}{ll} \text{CO: } \alpha_{zz} = 0.95 & (1.070 \quad 13) \\ \text{HCN: } \alpha_{zz} = 1.78 & (1.52) \\ \text{C}_2\text{H}_4: \begin{cases} \alpha_{zz} = 2.83 & (2.46) \\ \alpha_{xx} = 1.96 & (1.09) \end{cases} \end{array}$$

(Die von Navangul und Labhart ¹⁵⁾ auf diese Weise berechneten Werte für C_2H_4 sind $\alpha_{zz} = 4.20$ und $\alpha_{xx} = 2.28$. Die Diskrepanz zu unseren Werten kann nicht erklärt werden.)

Da die Werte der Polarisierbarkeiten in der auf S. 37 beschriebenen Weise von den Zweizentren-Coreintegralen (indirekt damit auch von den Überlappungsintegralen) sowie von den Zweizentren-Coulombintegralen abhängen, ist im Rahmen eines jeden semiempirischen Verfahrens zu erwarten, daß mit wachsenden Abständen der Atome im Molekül auch die Polarisierbarkeiten größer werden. Diese Erwartungen werden außer durch die folgenden Ergebnisse auch durch die überwiegend positiven Polarisierbarkeitsgradienten aus CNDO/2-

Berechnungen von Raman-Intensitäten ⁷³⁾ bestätigt. Berücksichtigt man in MINDO/2-Berechnungen die für Bindungsenergien vorgeschlagenen Korrekturen der Bindungslängen von + 0.1 Å für C-H und N-H sowie + 0.15 Å für O-H, so erhält man folgende (verbesserte) Polarisierbarkeiten (in Klammern die mit experimenteller Geometrie ermittelten Werte; sämtliche Werte in 10⁻²⁴ cm³):

$$\begin{array}{lcl}
 \text{OH}_2 & \left\{ \begin{array}{ll} \alpha_{zz} = 0.48 & (0.33) \\ \alpha_{xx} = 0.80 & (0.37) \\ \alpha_{yy} = 0.14 & (0.14) \end{array} \right. \\
 \text{NH}_3 & \left\{ \begin{array}{ll} \alpha_{zz} = 0.55 & (0.53) \\ \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 1.20 & (0.83) \end{array} \right. \\
 \text{CH}_4 & \alpha_{zz} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 1.33 & (1.05) \\
 \text{C}_2\text{H}_2 & \left\{ \begin{array}{ll} \alpha_{zz} = 4.30 & (3.86) \\ \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 0.56 & (0.54) \end{array} \right. \\
 \text{C}_6\text{H}_6 & \left\{ \begin{array}{ll} \alpha_{zz} = 2.05 & (2.03) \\ \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 11.17 & (9.98) \end{array} \right.
 \end{array}$$

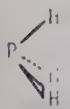
Alle angewendeten semiempirischen Verfahren versagen bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten senkrecht zur Bindungsachse linearer Moleküle bzw. senkrecht zur Molekülebene planarer Moleküle. Dieser Mangel wird auf das Fehlen von Polarisationsfunktionen zurückzuführen sein. (Ähnlich lassen sich die unbefriedigenden CNDO/2- bzw. INDO-Quadrupolmomente ⁷⁴⁾ linearer und planarer π -Systeme erklären.) Diese Vermutung wird durch Polarisierbarkeitsberechnungen gestützt, die Teixeira-Dias und Murrell ⁴⁷⁾ im Rahmen der FPT mit

einem auf 2pH-Polarisationsfunktionen erweiterten Verfahren in der CNDO-Näherung durchführten. Die hiermit berechneten Polarisierbarkeitskomponenten des Wasserstoffmoleküls (s. auch Tab. 1 und 2) sind von vergleichbarer Güte wie die aus ab-initio-Verfahren gewonnenen. (Ähnlich befriedigend sind die Ergebnisse für die außerdem berechneten Moleküle Methan, Äthan und Propan.) Ebenfalls verbesserte Polarisierbarkeitswerte lieferten CNDO/2-Berechnungen von Davies ^{46,50}) im Rahmen der "Self-Consistent Perturbation Theory" ^{75,76}), in die außer für Wasserstoff auch für Atome der 2. Periode 2p-Polarisationsfunktionen eingeschlossen wurden. Nicht zuletzt weisen die im folgenden diskutierten CNDO/2-Berechnungen an Molekülen mit Atomen der 3. Periode auf die Bedeutung hin, die Polarisationsfunktionen für Polarisierbarkeitsberechnungen haben.

Die in der sp-, spd- und spd'-Basis berechneten CNDO/2-Polarisierbarkeiten kleiner Moleküle mit i.a. nur einem Atom der 3. Periode sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. (Im Fall größerer Moleküle traten bei den gewählten Feldwerten in den spd- und spd'-Berechnungen Konvergenzschwierigkeiten im SCF-Teil auf.)

Die Ergebnisse der sp-Berechnungen reihen sich, verglichen mit den experimentellen Werten, gut in die Polarisierbarkeitsberechnungen der niedrigeren Homologen ein. Der Einschluß der 3d-Polarisationsfunktionen zur spd-Basis führt zu teilweise drastischen Erhöhungen der Polarisierbarkeitswerte, insbesondere für die Komponenten senkrecht zur Bindungsachse linearer Moleküle bzw. senkrecht zur Molekülebene planarer Moleküle. In abgeschwächtem Maße gilt dies auch für die spd'-Basis. Der Vergleich der in den verschiedenen Basen berechneten Polarisierbarkeiten mit den experi-

Tabelle 4. CNDO/2-Polarisierbarkeiten (in 10^{-24} cm^3) von Molekülen mit Atomen der 3. Periode

Molekül ^a		CNDO/2			Vergleichswerte	
		sp	spd	spd ¹	ab initio	exp. ^b
Cl-Cl	α_{zz}	3.05	10.68	8.95		6.60
	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	0.23	6.65	2.50		3.62
	α	1.17	7.99	4.65		4.61
Cl-CH ₃	α_{zz}	1.75	5.26	5.01		5.42
	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	0.69	4.14	2.26		4.14
	α	1.04	4.51	3.13		4.56
Cl-H	α_{zz}	1.19	4.20	2.66	2.002 ¹⁰⁾ 2.338 ¹⁰⁾	3.13
	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	0.10	3.57	1.90		2.39
	α	0.46	3.78	2.15		2.58 ^c 2.63
	α_{zz}	1.41	4.24	2.67		4.01
	α_{xx}	1.77	5.11	3.65		4.04
	α_{yy}	0.30	4.52	2.47		3.44
	α	1.16	4.62	2.93		3.78
	α_{zz}	1.70	3.21	2.43		
	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	2.50	5.23	4.14		
	α	2.23	4.56	3.57		
SiH ₄	α	1.46	1.98	2.13		4.73 ^c
PEC-1. ^d	α_{zz}	4.15	4.14	4.13		
	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	1.46	5.18	3.56		
	α	2.36	4.83	3.75		

a Experimentelle Geometrien.

b Optische Polarisierbarkeiten ¹⁾ falls nicht anders vermerkt.

c Aus der Elektronenpolarisation ¹⁾ umgerechnet.

d Geometrie wie in 16) angegeben.

mentellen Werten zeigt, daß die besten Ergebnisse stets unter Einschluß der 3d-AOs erhalten werden. Die Frage, ob das spd- oder das spd'-Verfahren vorzuziehen ist, hat man im Einzelfall zu klären.

Der starke Einfluß der 3d-AOs auf die Polarisierbarkeiten ist einmal auf die Zweizentren-Core-Integrale mit d-Beteiligung zurückzuführen, die infolge geringerer Überlappung und der Einführung eines Korrekturfaktors von 0.75 dem Betrage nach relativ kleine Werte annehmen. Zum anderen haben die geringen Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten der d-AOs relativ kleine Fock-Matrix-Diagonalelemente zur Folge. Die unterschiedlichen Einflüsse der d-Funktionen der spd- und der spd'-Basis auf die Polarisierbarkeitsergebnisse beruhen zum Teil darauf, daß den diffuseren d-Orbitalen der spd'-Basis kleinere Nichtdiagonalelemente in der Dipolmomentmatrix entsprechen. (Die Diagonalelemente sind für beide d-AOs gleich.)

Abschließend sei auf eine Arbeit von Adams ¹⁶⁾ hingewiesen, in der über eine im Rahmen der FPT durchgeführte CNDJ/2-spd-Berechnung am Methinophosphid berichtet wird. Die dort angeführten Polarisierbarkeiten $\alpha_{zz} = 0.2$ und $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 6.17 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ stehen im krassen Widerspruch zu unseren Werten. Die auf diesen und ähnlichen (nicht angegebenen) Berechnungen begründete Ansicht, daß die 3d-Funktionen der spd-Basis für Polarisierbarkeitsberechnungen ungeeignet sind, können wir nicht teilen.

5.1.2. Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten

Beispiele für semiempirisch berechnete Komponenten der ersten und zweiten Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ und $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Teilweise sind auch "mittlere Hyperpolarisierbarkeiten" β und γ angegeben, die für die gewählten Orientierungen der Moleküle im Koordinatensystem nach den Gleichungen

$$\beta = \frac{3}{5} \beta_{\alpha\alpha z} \quad (5.6)$$

und

$$\gamma = \frac{1}{5} \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} \quad (5.7)$$

berechnet werden 77).

Den größten Teil der Hyperpolarisierbarkeitswerte erhält man zugleich mit den Werten der einfachen Polarisierbarkeit gemäß (5.1). Zur Berechnung der (einzigen aus Symmetriegründen nicht verschwindenden) Komponente β_{xyz} der ersten Hyperpolarisierbarkeit des Methans hat man gleichzeitig zwei Komponenten der Feldstärke von Null verschieden zu wählen. Für $F_x \neq 0$ und $F_y \neq 0$ kann aus (2.28) die Beziehung

$$\mu_z^{\text{ges}} = \frac{1}{2} \beta_{xyz} F_x F_y + \dots \quad (5.8)$$

hergeleitet werden. (Die Komponenten μ_z , α_{xz} und α_{yz} sowie sämtliche Komponenten $\gamma_{z\beta\gamma\delta}$, über die summiert wird, verschwinden aus Symmetriegründen.) Ähnlich hat man bei der Berechnung der Hyperpolarisierbarkeitskomponenten γ_{zzxx} , γ_{zzyy} und γ_{xxyy} des Methans und des Benzols vorzugehen.

Tabelle 5. Erste Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ (in 10^{-30} cm⁵/esu)

"Molekül" a	x ↑ z →	CND0/2 Hush und Williams ¹⁷⁾	diese Arbeit	MINDO/1	MINDO/2	Vergleichswerte theoretisch b	exp.
C≡N		0.1970	0.06	0.07	0.11	0.112 ⁹⁾ 0.085 ⁹⁾ 0.186 ⁹⁾ -2.4935 ⁵³⁾ 1.0129 ⁵³⁾ 0.9828 ⁵³⁾	
F-H		0.2331	-0.06	-0.38		-0.072 ¹⁰⁾ -0.074 ¹⁰⁾ -0.2828 ⁵³⁾ -0.6314 ⁵³⁾ -0.1664 ⁵³⁾	
C 	ρ_{zzz} ρ_{xxz} ρ_{vvz} ρ	-0.3433 0.3320 0.4128 0.2400 ^d	-0.01 -0.07 -0.01 -0.05	-0.29 -0.46 -0.03 -0.47	-0.04 -0.04 -0.02 -0.06	-0.0637 ⁷⁸⁾ -0.0803 ⁷⁸⁾ -0.1086 -0.0897 0.00006 0.0103 -0.1033 ^d -0.0958 ^d	
C 	ρ_{zzz} $\rho_{xxz} = \rho_{vvz}$ ρ	-0.1315 -0.0264 -0.1106 ^d	-0.02 -0.02 -0.04	-0.03 -0.02 -0.41	-0.21 -0.06 -0.20	-0.0022 ⁷⁸⁾ -0.0270 ⁷⁸⁾ -0.0249 -0.0547 -0.0312 ^d -0.0820 ^d ≈ -7 79)	
CH ₄		-0.021	0.013	0.42	-0.09	-0.021 ³⁵⁾ 0.0400 ⁷⁸⁾ 0.0191 ⁷⁸⁾ $\approx \pm 0.01$ 77)	
			sp	spd			
CH ₃ -H			-0.54 0.07			-0.166 ¹⁰⁾ -0.29 ¹⁰⁾	
S 	ρ_{zzz}		-0.5 0.4				
P 	ρ_{zzz}		-0.6 0.5				

a Experimentelle Geometrien.

b Aus ab-initio-Berechnungen (mit Ausnahme von 35)).

c Richtungen der Dipolmomente von H₂O und CH₃ in 17) bzw. 78) nicht angegeben. Annahme: der H₂O-Dipol hat die entgegengesetzte, der CH₃-Dipol die gleiche Richtung wie die z-Achse (positives Dipolmoment im Sinne -+).
d In 17) bzw. 78) nicht angegeben.

Tabelle 6. Zweite Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (in 10^{-36} cm⁷/esu²)

Molekül ^a	x y z	CND0/2	MIND0/1	MIND0/2	Vergleichswerte	
					theoretisch ^b	experimentell
C $\equiv$ O	Y _{zzzz}	0.05	-0.03	0.01	-0.0015 ⁹⁾	-0.0045 ⁹⁾ 0.1 ⁹⁾
F-H	Y _{zzzz}	0.01	0.22		0.020 ¹⁰⁾	0.033 ¹⁰⁾
Y _{zzzz} =Y _{xxxx} =Y _{yyyy}		-0.011	0.23	-0.055		
CH ₄ Y _{zzxx} =Y _{zzyy} =Y _{xxxy}		0.016	0.07	0.11		
Y		0.013	0.22	0.10		2.6 ³¹⁾ 1.45 $\pm$ 0.07 ⁸²⁾
	Y _{zzzz}	0.01	0.09	0.02		
	Y _{xxxx} =Y _{yyyy}	0.42	14.5	2.6	1.4 ⁵⁾	-40.57 ⁸⁰⁾
	Y _{zzxx} =Y _{zzyy}	0.14	2.03	0.88		-111.89
	Y _{xxxy}	0.23	5.42	1.03		-37.25
	Y	0.37	9.6	2.2		-37.30
						-3 $\pm$ 6 ⁸³⁾ 6 $\pm$ 3 ⁸⁴⁾
		sp	spd			
Cl-Cl	Y _{zzzz}	0.3	-3.5			
Cl-H	Y _{zzzz}	0.23	-0.59		-0.004 ¹⁰⁾	0.131 ¹⁰⁾
	Y _{zzzz}	1.0	0.7			
SiH ₄	Y _{zzzz}	0.06	1.4			

a Experimentelle Geometrien.

b 9) und 10) aus ab-initio-Berechnungen. 5) und 80) s.Text.

Den gleichfalls im Rahmen der FPT mit der CNDO/2-Methode berechneten β -Werten von Hush und Williams¹⁷⁾ werden in allen Fällen unsere CNDO/2-Werte gegenübergestellt, da sie fast ausnahmslos erheblich voneinander abweichen (s.Tab. 5). Diese Diskrepanz kann nicht erklärt werden. Zwar ist die Berechnung höherer Polarisierbarkeiten im Rahmen der FPT problematisch, da die Polynomanpassung der Wertepaare erheblich von der Wahl des Feldstärkebereichs abhängt. Jedoch liegen die von Hush und Williams angegebenen Werte i.a. weit außerhalb der dadurch bedingten Fehlergrenzen. Auch die im Vergleich zu den einfachen Polarisierbarkeiten gesteigerte Empfindlichkeit der hyperpolarisierbarkeitswerte gegenüber Änderungen in der Molekülgeometrie kann die Diskrepanz nicht erklären. Die von Hush und Williams verwendeten Bindungslängen und -winkel weichen so wenig von denen unserer Berechnungen ab, daß Testrechnungen keine wesentlichen Unterschiede in den Hyperpolarisierbarkeitswerten ergaben. Auf die Unzuverlässigkeit der von Hush und Williams angegebenen CNDO/2-Hyperpolarisierbarkeiten deuten u.a. die gleichfalls angegebenen CNDO/2-Dipolmomente hin, die teilweise stark von den üblicherweise mit der CNDO/2-Methode berechneten Werten abweichen.

Zu bezweifeln ist auch die Zuverlässigkeit der in den Tabellen 5 und 6 aufgeführten experimentellen Vergleichswerte der Hyperpolarisierbarkeiten. Dies geht u.a. aus ab-initio-Berechnungen von Arrighini et al.⁷⁸⁾ hervor, die mit der "Coupled hartree-Fock Perturbation Method"⁸⁵⁾ unter Verwendung verschieden großer Basissätze durchgeführt wurden.

Der Vergleich der mit den Methoden CNDO/2, MINDO/1 und MINDO/2 berechneten Hyperpolarisierbarkeiten zeigt (die CNDO/2-Werte von Hush und Williams werden dabei ausgenommen), daß einander entsprechende Werte in fast allen Fällen im Vorzeichen übereinstimmen. Die größten Beträge erhält man in Analogie zu den Dipol-Polarisierbarkeiten mit MINDO/1, die kleinsten mit CNDO/2.

Während die semiempirisch berechneten Hyperpolarisierbarkeiten von der gleichen Größenordnung sind wie die ab-initio-Ergebnisse, besteht eine große Diskrepanz zu den von P.Sen und S.Basu⁸⁰⁾ störungstheoretisch am "Free-Electron Model" für π -Elektronen berechneten Hyperpolarisierbarkeiten $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ des Benzols. Hingegen fügt sich der von Schweig⁵⁾ mit Hilfe einer Pople- π -Methode im Rahmen der FPT berechnete Wert für $\gamma_{xxxx} = \gamma_{yyyy}$ zwanglos in die Reihe der ab-initio- und semiempirischen Ergebnisse ein.

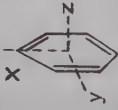
Die CNDO/2-Berechnungen an Molekülen mit Atomen der 3.Periode zeigen, wie empfindlich die Hyperpolarisierbarkeitswerte auf Änderungen an der AO-Basis reagieren.

5.1.3. Quadrupol-Polarisierbarkeiten

Tabelle 7 enthält ausgewählte Komponenten der Quadrupol-Polarisierbarkeiten $A_{\alpha:\beta\gamma}$, $B_{\alpha\beta:\gamma\delta}$ und $C_{\alpha\beta:\gamma\delta}$, die mit den Methoden CNDO/2, MINDO/1 und MINDO/2 unter Verwendung der Reihen (5.2) bis (5.4) berechnet wurden. Die Komponente $A_{z:zz}$ erhält man sowohl aus der Reihenentwicklung des Quadrupolmoments (5.2) als auch aus der Reihenentwicklung des Dipolmoments (5.3). Einander entsprechende Werte stimmen im Rahmen der angegebenen Genauigkeit überein.

Die MINDO-Werte (insbesondere die MINDO/1-Werte) sind wiederum dem Betrage nach größer als die CNDO/2-Werte. Diese Feststellung trifft somit auf alle betrachteten Polarisierbarkeiten zu.

Tabelle 7. Quadrupol-Polarisierbarkeiten $A_{\alpha;\beta\gamma}$ (in 10^{-32} cm^4), $B_{\alpha\beta;\gamma\delta}$ (in $10^{-38} \text{ cm}^6/\text{esu}$)
und $C_{\alpha\beta;\gamma\delta}$ (in 10^{-40} cm^5)

Molekül ^a	$\begin{matrix} x \\ \uparrow \\ z \end{matrix}$	CNDO/2	MINDO/1	MINDO/2	Theoretische Vergleichswerte ^b
$\text{C} \equiv \text{O}$	$A_{z:zz}$	-0.23	-1.09	-0.68	-0.52 ⁹⁾ -0.694 ⁹⁾ -0.846 ⁹⁾
	$B_{zz:zz}$	0.03	0.35	0.22	-0.14 -0.13 -0.61
	$C_{zz:zz}$	0.13	0.56	0.34	0.915 0.858 1.4
F - H	$A_{z:zz}$	0.23	0.47		0.310 ¹⁰⁾ 0.317 ¹⁰⁾
	$B_{zz:zz}$	-0.02	-0.23		-0.124 -0.15
	$C_{zz:zz}$	0.07	0.13		0.19 0.23
	$B_{xx:xx} = B_{yy:yy}$	-J.69	-6.79	-2.42	
	$C_{xx:xx} = C_{yy:yy}$	8.1	24.6	14.8	4.35 ⁸⁾
		sp	spd		
C1-C1	$B_{zz:zz}$	2.0	-1.6		
	$C_{zz:zz}$	1.2	8.7		
C1-H	$A_{z:zz}$	0.89	0.20		1.251 ¹⁰⁾ 1.37 ¹⁰⁾
	$B_{zz:zz}$	-0.20	-0.26		-0.37 -0.571
	$C_{zz:zz}$	0.34	0.48		0.786 1.11
	$A_{z:zz}$	0.18	-0.72		
	$B_{zz:zz}$	0.17	0.02		
	$C_{zz:zz}$	0.16	0.56		

a Experimentelle Geometrien.

b Aus ab-initio-Berechnungen (mit Ausnahme von 8)).

Sämtliche semiempirisch berechneten Quadrupol-Polarisierbarkeiten sind von der Größenordnung der ab-initio-Vergleichswerte. Die von Schweig⁸⁾ angewendete Pople- π -Methode liefert für die Komponente $C_{xx:xx} = C_{yy:yy}$ des Benzols einen Wert, der ähnlich wie der Wert für $\gamma_{xxxx} = \gamma_{yyyy}$ im Einklang mit den semiempirischen und ab-initio-Ergebnissen steht.

5.2. Elektrische Polarisierbarkeiten zweiatomiger Moleküle

Ein zweiatomiges Molekül befinde sich sowohl im elektronischen als auch im Schwingungs-Grundzustand. Wir stellen uns die Aufgabe, die elektrische Polarisierbarkeit dieses Moleküls längs seiner Achse zu berechnen.

Im Rahmen der FPT haben wir für jeden Wert des parallel zur Molekülachse (z-Achse) verlaufenden homogenen elektrischen Feldes die Gesamtenergie $\mathcal{E}$ bzw. das Dipolmoment μ_z^{ges} , nun unter Einschluß der Kernschwingungen, zu berechnen.

Die Elektronenwellenfunktion $\Psi_R(r)$ sei wiederum die closed-shell-Slater-Determinante eines semiempirischen Valenzelektronenverfahrens, die nun (für jeden Feldstärkewert) bei verschiedenen Kernabständen R zu berechnen ist. Die zugehörigen Gesamtenergiewerte $E(R)$ nähern wir mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch die Potentialfunktion eines harmonischen Oszillators an:

$$L(R) = L(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2. \quad (5.9)$$

hierin bedeutet R_e den Gleichgewichtsabstand der Kerne und k die Kraftkonstante des harmonischen Oszillators.

Setzt man (5.9) in die Gleichung (2.16) ein, so stellt diese die Schrödinger-Gleichung des eindimensionalen harmonischen Oszillators dar. Für den Schwingungsgrundzustand erhält man die Lösungen (s. z.B. 86))

$$\mathcal{E} = E(R_e) + \frac{1}{2} h\nu \quad (5.10)$$

mit der Schwingungsfrequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\bar{m}}} \quad (5.11)$$

und

$$\chi(R) = \frac{1}{\sqrt{R_0} \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{(R-R_e)^2}{2 R_0^2}} \quad (5.12)$$

mit

$$R_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{\bar{m} \nu}} \quad (5.13)$$

h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und $\bar{m}$ die reduzierte Masse.

Das Dipolmoment unter Einschluß der Kernschwingungen, μ_z^{ges} , ist aus der Gleichung (2.30) zu berechnen, in die man die kernwellenfunktion (5.12) sowie die Dipolmomentfunktion $\mu_z^{\text{ges}}(R)$ einzusetzen hat. Diese erhält man in Analogie zur Potentialfunktion $E(R)$, indem man den bei verschiedenen Kernabständen R berechneten Dipolmomenten mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Taylor-Reihe

$$\mu_z^{\text{ges}}(R) = \mu_z^{\text{ges}}(R_e) + \left(\frac{d\mu_z^{\text{ges}}(R)}{dR} \right)_{R_e} (R-R_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu_z^{\text{ges}}(R)}{dR^2} \right)_{R_e} (R-R_e)^2 + \dots \quad (5.14)$$

anpaßt. Terme mit ungerader Potenz von $(R-R_e)$ tragen in der Näherung des harmonischen Oszillators nicht zum Dipolmoment bei. Um einen schwingungsabhängigen Beitrag zum Dipolmoment zu erhalten, darf man daher die Reihe nicht vor dem quadratischen Glied abbrechen. Andererseits verzichten wir angesichts des groben

Oszillatormodells darauf, weitere Glieder zu berücksichtigen. Mit dieser Beschränkung für (5.14) und mit (5.12) folgt aus (2.30)

$$\mu_z^{\text{ges}} = \mu_z^{\text{ges}}(R_e) + \frac{R_0^2}{4} \left(\frac{d^2 \mu_z^{\text{ges}}(R)}{d R^2} \right)_{R_e} . \quad (5.15)$$

Als Beispiele für zweiatomige Moleküle wählen wir CO, F₂, HF und HCl. Die Ergebnisse für die Elektronenpolarisierbarkeiten α_{zz} längs der Bindungsachsen (s.Tab. 1) legen es nahe, für die ersten drei Moleküle MINDO-Verfahren anzuwenden. Da sich die MINDO/1-Methode nicht zur Berechnung von Gleichgewichtsgeometrien eignet ²⁴⁾, und da die MINDO/2-Methode keine Fluor-Parameter enthält, fällt die Wahl auf die MINDO/2F-Methode. Diese Methode beschreibt nicht nur die Polarisierbarkeiten α_{zz} befriedigend, sondern auch weitere eng mit der Berechnung elektrischer Polarisierbarkeiten zusammenhängende Moleküleigenschaften wie Kraftkonstanten, Schwingungswellenzahlen, Gleichgewichtsabstände und Dipolmomente. Die für CO, HF und F₂ berechneten MINDO/2F-Werte dieser Größen sind in der Tabelle 8 den wesentlich weniger befriedigenden CNDO/2-Werten gegenübergestellt. Weiterhin ist in dieser Tabelle das HCl-Molekül aufgeführt, dessen elektrische Polarisierbarkeit mit der spd'-Version der CNDO/2-Methode berechnet werden soll. Diese Version liefert, gemessen am experimentellen Vergleichswert, den besten Wert für α_{zz} (s.Tab. 4).

Für einen vorgegebenen Wert der Feldstärke berechnen wir E(R) und $\mu_z^{\text{ges}}(R)$ für eine Reihe von Kernabständen R in Intervallschritten von 0.005 Å. Der Gleichgewichtsabstand R_e wird aus der graphischen Darstellung der Werte E(R) gegen R ermittelt. Zur Anpassung der Potentialfunktion (5.9) an diese Werte wird ein

Tabelle 8. Eigenschaften zweiatomiger Moleküle ohne äußeres elektrisches Feld

Molekül	Kraftkonstante (mdyn/Å)		Schwing.wellenzahl (cm ⁻¹)		Gleichgew.abstand (Å)		Dipolmoment ^c (Debye)	
	CND0/2 ^a	MIND0/2F exp. ^a	C.iD0/2 ^b	MIND0/2F exp.	CND0/2 ^a	MIND0/2F exp. ^a	CND0/2 ^{a,d}	MIND0/2F ^d exp. ^a
C≡O	41.34	22.13	3205	2347	1.191	1.144	0.64 ^e	0.131
F-H	19.12	13.31	5852	4885	1.000	0.970	1.86	2.400
F-F	56.7	13.21	3179	1537	1.119	1.263	0	0
Cl ³⁵ -H	6.92 ^f	—	3477 ^f	—	1.423 ^f	—	0.35 ^f	—
								1.07

a Werte aus 12), falls nicht anders vermerkt.

b Berechnet mit den angegebenen Kraftkonstanten.

c Positives Dipolmoment im Sinne - + .

d Berechnet mit den theoretischen Gleichgewichtsabständen.

e In 12) mit negativem Vorzeichen angegeben.

f Aus eigenen C.iD0/2-Berechnungen mit der spd'-Basis.

Abstandsbereich von $(R_e - 0.025 \text{ \AA})$ bis $(R_e + 0.025 \text{ \AA})$ gewählt. In diesem Bereich verläuft das Potential praktisch harmonisch, die Dipolmomentfunktion $\mu_z^{\text{ges}}(R)$ jedoch praktisch geradlinig. Um den Koeffizienten des quadratischen Terms in (5.14) zu ermitteln, wird der Abstandsbereich auf $(R_e - 0.20 \text{ \AA})$ bis $(R_e + 0.20 \text{ \AA})$ erweitert.

Als Beispiel für den schwingungsabhängigen Beitrag zum Dipolmoment (zweiter Term in (5.15)) sei der für Fluorwasserstoff ohne äußeres elektrisches Feld angegeben. Er beträgt $- 0.007$ Debye. (Zum Vergleich: das Dipolmoment beim Gleichgewichtsabstand, $\mu_z^{\text{ges}}(R_e)$, hat den Wert 2.400 Debye.)

Die berechneten Werte der elektrischen Polarisierbarkeiten sind in der dritten Spalte der Tabelle 9 aufgeführt. Für CO und HCl wurden diese nur aus der Reihenentwicklung der Gesamtenergie ermittelt, für HF und F_2 auch aus der Reihenentwicklung des Dipolmoments. Die erste Spalte der Tabelle enthält die mit den theoretischen Gleichgewichtsabständen berechneten Elektronenpolarisierbarkeiten. Die Differenz zwischen der elektrischen Polarisierbarkeit und der Elektronenpolarisierbarkeit ist, bezogen auf die elektrische Polarisierbarkeit, für jedes Molekül in der fünften Spalte angegeben. Diese Werte stellen zugleich den jeweiligen Atompolarisationsanteil an der Verschiebungspolarisation dar ¹⁾. In der zweiten Spalte der Tabelle sind Polarisierbarkeitswerte aufgeführt, die aus der Reihenentwicklung der Gesamtenergie $E(R_e)$ bzw. des Dipolmoments $\mu_z^{\text{ges}}(R_e)$ in der "Näherung fixierter Kerne" folgen. Diese "elektrischen Polarisierbarkeiten ohne Kernschwingungen" berücksichtigen nur die Verschiebung der Kerne relativ zueinander, ohne dem Einfluß des elektrischen Feldes auf die

Tabelle 9. Elektrische Polarisierbarkeiten α_{zz} (in 10^{-24} cm^3) und Atompolarisationsanteile (in %)

$\rightarrow Z$	Methode	Reihen- entwickl.	Elektronen- polarisier- barkeit ^a	Elektrische Polarisierbarkeit		Atompolarisationsanteil	
				ohne Kern- schwingungen	mit Kern- schwingungen	ohne Kern- schwing.	mit Kern- schwing.
C $\equiv$ O	MINDO/2F	Energie Dipolmom.	2.578	2.733	2.750	5.7	6.3
			2.577	2.730		5.6	1.8 ¹⁾ 2 1) 0 ⁸⁹⁾
F - H	MINDO/2F	Energie Dipolmom.	0.526	0.528	0.568	0.4	7.4
			0.526	0.529	0.540	0.6	2.6
F - F	MINDO/2F	Energie Dipolmom.	1.451	1.453	1.474	0.1	1.6
			1.450	1.454	1.457	0.3	0.5
Cl-H	CNDO/2 spd'	Energie Dipolmom.	2.985	3.062	3.089	2.5	3.4
			2.988	3.067		2.6	17 1) 8 ^b

^a Berechneter Gleichgewichtsabstand.

^b Berechnet aus der in 89) angegebenen Atompolarisation und der in 1) angegebenen Verschiebungspolarisation.

Schwingungsbewegung Rechnung zu tragen. Die mit diesen Polarisierbarkeiten berechneten Atompolarisationsanteile stehen in der vierten Spalte der Tabelle.

Die aus den Energie- und Dipolmoment-Reihenentwicklungen ermittelten Elektronenpolarisierbarkeiten stimmen - von kleinen numerischen Fehlern abgesehen - gemäß dem Hellmann-Feynman-Theorem überein. Die elektrischen Polarisierbarkeiten ohne Kernschwingungen werden zwar ebenfalls nur mit der Slater-Determinante berechnet; jedoch hängen nun die Basisfunktionen durch den veränderlichen Kernabstand von den Feldstärkewerten ab. Trotzdem bleibt das Hellmann-Feynman-Theorem weitgehend erfüllt, wie die Werte der zweiten Spalte zeigen. Zu größeren Diskrepanzen zwischen den Polarisierbarkeitswerten aus den beiden Reihenentwicklungen kommt es allerdings bei den elektrischen Polarisierbarkeiten mit Kernschwingungen.

In Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung, daß Atompolarisationen stets positiv sind, haben sämtliche berechneten elektrischen Polarisierbarkeiten größere Werte als die entsprechenden Elektronenpolarisierbarkeiten. Da Atompolarisationen rechnerisch auf zwei Anteile zurückzuführen sind, nämlich die "statische Verschiebung" der Kerne relativ zueinander und die Veränderung der Schwingungsbewegungen der "verschobenen" Kerne, läßt sich die Natur der Atompolarisationen der betrachteten Moleküle unterschiedlich deuten: Beim CO überwiegt der von der Verschiebung der Kerne herrührende Anteil bei weitem. Ähnlich, wenn auch nicht so drastisch, sind die Verhältnisse beim HCl. Die Atompolarisationen von HF und F₂ beruhen dagegen praktisch nur auf der Veränderung der Schwingungsbewegungen. Im Einklang hiermit stehen

Berechnungen des nächsten Abschnitts, die zeigen, daß ein (schwaches) elektrisches Feld die Kernabstände im HF und F_2 kaum, im CO und HCl dagegen wesentlich beeinflusst (s. auch Abb. 1).

Experimentelle Atompolarisationen einfacher anorganischer Moleküle mit Atomen bis zur 3. Periode liegen meist in der Größenordnung von 10% ¹⁾. Von dieser Größenordnung sind auch unsere berechneten Werte. Für HCl folgt aus den Experimenten eine erheblich größere Atompolarisation als für CO. Daß dieser Trend durch unsere Berechnungen nicht bestätigt wird, mag mit der Verwendung verschiedener semiempirischer Verfahren zu begründen sein.

Die beschriebenen Berechnungen elektrischer Polarisierbarkeiten ließen sich verbessern, indem man die Energiewerte $E(R)$ durch eine anharmonische Potentialfunktion (z.B. die Morse-Funktion) annähert. Dies hätte u.a. zur Folge, daß auch der lineare Term in der Dipolmoment-Entwicklung (5.14), wie auch die weiteren Terme mit ungeraden Potenzen von $(R-R_e)$, schwingungsabhängige Beiträge zum Dipolmoment liefern könnten.

5.3. Frequenzverschiebungen und Intensitätsveränderungen der IR-Absorption zweiatomiger Moleküle im elektrischen Feld

Wir beschränken unsere Betrachtungen auf den Fall, daß ein homogenes elektrisches Feld F parallel zur Bindungsachse des zweiatomigen Moleküls verläuft. Die MINDO/2F-Berechnungen am CO, HF und F_2 sowie die CNDO/2-spd'-Berechnungen am HCl seien wiederum in Verbindung mit dem Modell des harmonischen Oszillators ausgeführt.

Zur Veranschaulichung des Schwingungsverhaltens eines zweiatomigen Moleküls im Feld ist es nützlich, den Einfluß des Feldes auf den Gleichgewichtsabstand der Kerne, R_e , zu untersuchen. (Dieser nur mit der Elektronenwellenfunktion $\Psi_R(r)$ ermittelte Abstand ist im Rahmen des Modells des harmonischen Oszillators gleich dem mit der Gesamtwellenfunktion $\Psi^{\text{ges}}(r,R) = \Psi_R(r) \cdot \chi(R)$ berechneten.)

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsabstandes von der angelegten Feldstärke (positive Feldstärke im Sinne + F-H - usw.) geht aus Abb. 1 hervor. Um diese Abhängigkeiten für die verschiedenen Moleküle leichter vergleichen zu können, sind die Abstandsänderungen $\Delta R_e = R_e - R_{e,0}$ auf den jeweiligen Gleichgewichtsabstand ohne Feld, $R_{e,0}$, bezogen. Die Kurven zeigen sämtlich einen parabelähnlichen Verlauf, der für große Feldstärken, gleichgültig, ob in positiver oder negativer Richtung, die Tendenz eines Mo-

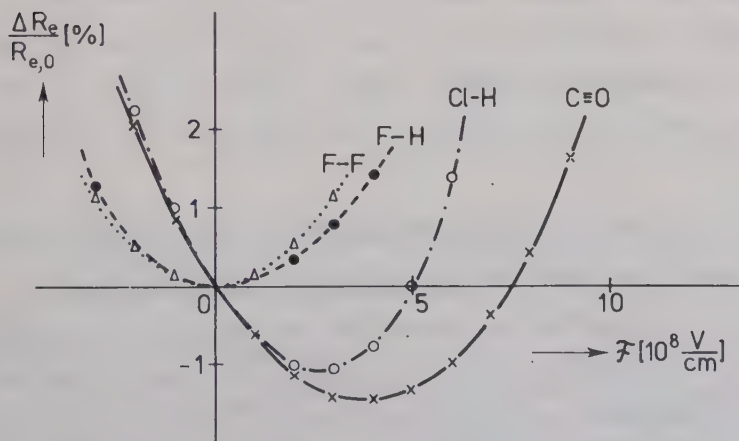


Abb. 1. Abhängigkeit der auf $R_{e,0}$ bezogenen Abstandsänderung $\Delta R_e = R_e - R_{e,0}$ von der Feldstärke ($R_{e,0}$ = Gleichgewichtsabstand ohne Feld).

leküls zu dissoziieren zum Ausdruck bringt. Allerdings sollten die bei starken Feldern berechneten Ergebnisse mit Vorsicht interpretiert werden, da bei steigenden Feldstärken die Wellenfunktionen der Hartree-Fock-Näherung die wirklichen Verhältnisse immer weniger adäquat beschreiben. Außer mit Dissoziationen hat man bei großen Feldstärken auch mit Ionisationen zu rechnen. Für CO geben Brewer und McLean ¹¹⁾ aufgrund von ab-initio-Berechnungen im Rahmen der FPT eine Feldstärke von -10^9 V/cm an, bei der die Ionisation einsetzen sollte.

Aus der Abb. 1 geht hervor, daß sich der Gleichgewichtsabstand des Fluor-Moleküls durch Anlegen eines Feldes nicht verkürzen läßt. Dagegen hat man für die polaren Moleküle unseren Berechnungen zufolge Feldstärken bis zu $4 \cdot 10^8$ V/cm anzuwenden, um die Bindungen extremal zu kürzen. Die Frage, inwieweit diese Verhältnisse quantitativ richtig dargestellt werden, muß hier ungeklärt bleiben. An Vergleichsmöglichkeiten steht uns nur eine ab-initio-Berechnung am Fluorwasserstoff ⁹⁰⁾ zur Verfügung, deren Resultate von unseren allerdings erheblich abweichen. Die Feldstärke minimalen Gleichgewichtsabstandes ist zwar nicht angegeben, dürfte aber einer Abbildung zufolge sehr viel negativer als -10^8 V/cm sein.

In Abb. 2 ist für jedes betrachtete Molekül die auf den feldfreien Wert $\tilde{\nu}_0$ bezogene Änderung der Schwingungswellenzahl, $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0$, als Funktion der Feldstärke dargestellt. Die Wellenzahl des Fluor-Moleküls verschiebt sich beim Anlegen eines Feldes erwartungsgemäß nach niedrigeren Werten, während sich die Wellenzahlen der polaren Moleküle bei steigenden positiven Feldstärken zunächst vergrößern. Die größte Schwingungsfrequenz hat ein Molekül etwa bei der Feldstärke, bei der sein Gleichgewichts-

abstand minimal ist (vgl. mit Abb. 1). Der Abb. 2 ist weiterhin zu entnehmen, daß sich die Schwingungswellenzahlen und damit auch die Schwingungsenergien etwa parabelförmig mit der Feldstärke ändern. (Aus dem Koeffizienten des quadratischen Terms einer solchen Parabel läßt sich der auf die Schwingungsbewegung der Kerne bezogene Anteil der elektrischen Polarisierbarkeit berechnen, s.S.53 ff.)

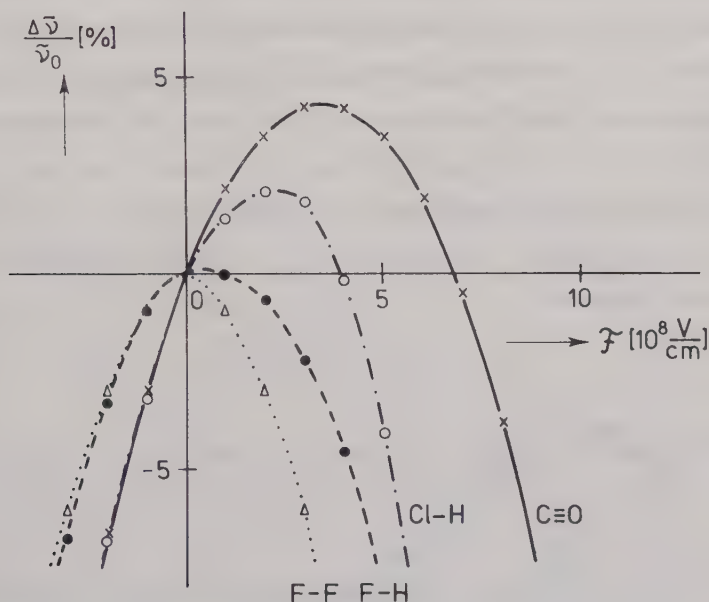


Abb. 2. Abhängigkeit der auf $\tilde{\nu}_0$ bezogenen Änderung der Schwingungswellenzahl, $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0$, von der Feldstärke ($\tilde{\nu}_0$ = Schwingungswellenzahl ohne Feld).

Experimentelle Untersuchungen, insbesondere an der C...O-Bindung⁹¹⁾ und an der C...N-Bindung⁹²⁾ verschiedenster Moleküle zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen der Schwingungsfrequenz und der Länge einer solchen Bindung besteht. Mit Hilfe des elektrischen Feldes

ist es möglich, zumindest rechnerisch, ähnliche Zusammenhänge an jeweils nur einem Molekül zu studieren.

In Abb. 3 sind die bei verschiedenen Feldstärken berechneten Schwingungswellenzahlen von CO gegen die zugehörigen Gleichgewichtsabstände aufgetragen. Einem gegebenen Gleichgewichtsabstand sind zwei Wellenzahlen zuzuordnen, entsprechend den beiden Feldstärken, die diesen Abstand bewirken (s. Abb. 1). Diese Wellenzahlen unterscheiden sich jeweils nur wenig voneinander, so daß ihr Mittelwert als die für den Bindungsabstand charakteristische Schwingungswellenzahl angesehen werden kann. Der Zusammenhang zwischen dieser mittleren Schwingungswellenzahl und dem Gleichgewichtsabstand wird annähernd durch die in Abb. 3 eingezeichnete Gerade wiedergegeben. Entsprechendes gilt für die anderen zweiatomigen Moleküle.

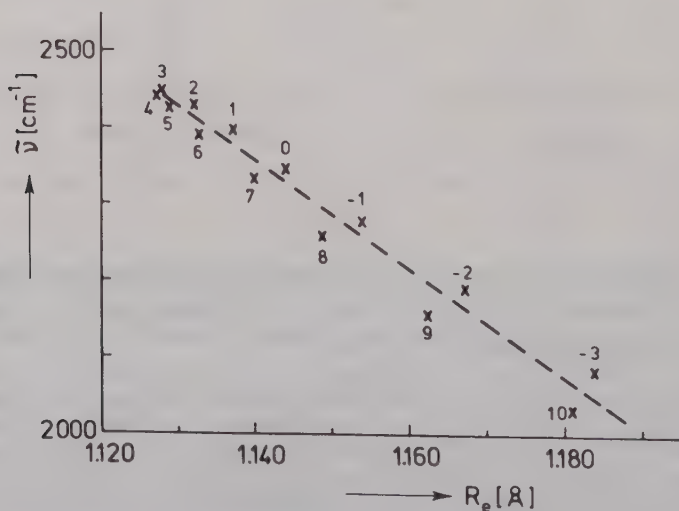


Abb. 3. Schwingungswellenzahl von CO in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsabstand. Die Zahlen an den Punkten stellen die zugehörigen Feldstärkewerte in Einheiten von 10^8 V/cm dar.

Die Feststellung, daß die Schwingungsfrequenz bei gegebenem Bindungsabstand relativ wenig von den zugehörigen Feldstärkewerten abhängt, entspricht den experimentellen Befunden der oben zitierten Untersuchungen: Verschiedene Moleküle mit gleicher Länge der C...O- bzw. C...N-Bindung weisen annähernd die gleichen Schwingungsfrequenzen auf. Gleichfalls im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht die aus unseren Berechnungen folgende Linearität des Zusammenhanges zwischen Schwingungsfrequenz und Bindungslänge. (Die Steigung der berechneten Geraden für CO ist etwa doppelt so groß wie die der experimentellen.)

Für die absolute Intensität I der IR-Absorptionsbande zweiatomiger Moleküle gilt ⁹³⁾

$$I = \frac{N_L}{6c^2 v} \cdot \left(\frac{d\mu^{\text{ges}}(R)}{dR} \right)_{R_e}^2 \quad (5.16)$$

Hierin bedeutet N_L die Avogadro-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und v die Schwingungsfrequenz.

Die mit MINDO/2F bzw. CNDO/2 (spd'-Basis) berechneten Ableitungen

$\left(\frac{d\mu^{\text{ges}}(R)}{dR} \right)_{R_e}$ (s.auch S. 50) haben für die Moleküle ohne elektrisches Feld die Werte (in Debye/Å)

CO : -5.90 (CNDO/2: -4.30⁹⁴⁾, exp.: 3.08⁹⁵⁾)
 FH : -0.06 (ab initio: -1.26⁹⁰⁾)
 ClH : -2.32 .

Abb. 4 zeigt für die betrachteten Moleküle die Feldabhängigkeit der absoluten Absorptionsintensitäten, bezogen auf die absolute Intensität der CO-Bande ohne Feld. Aus dem Vergleich mit Abb. 1 ist zu ersehen, daß die Absorptionsbanden dann verschwinden, wenn die Kernabstände der Moleküle minimal sind. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß homonukleare Moleküle ohne elektrisches Feld keine IR-Absorption zeigen. In Verallgemeinerung der Berechnungen am Fluor (s.S. 58) haben ja solche Moleküle ihren kürzesten Bindungsabstand bei der Feldstärke Null.

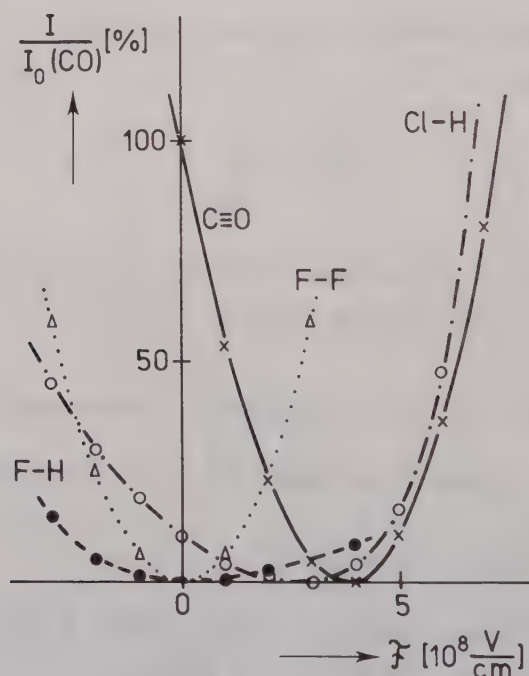


Abb. 4. Abhängigkeit der auf $I_0(\text{CO})$ bezogenen IR-Absorptionsintensität von der Feldstärke ($I_0(\text{CO})$ = Intensität der CO-Bande ohne Feld).

Am Beispiel des CO-Moleküls wurde gezeigt - stellvertretend für alle betrachteten zweiatomigen Moleküle - daß zwischen der IR-Absorptionsfrequenz und dem Gleichgewichtsabstand der Kerne ein annähernd linearer Zusammenhang besteht. Gleichfalls annähernd linear hängt auch die Intensität der IR-Absorptionsbande zweiatomiger Moleküle mit dem Gleichgewichtsabstand zusammen. Dies zeigt Abb. 5 für CO. Experimentelle und auch theoretische Vergleichsergebnisse liegen nicht vor.

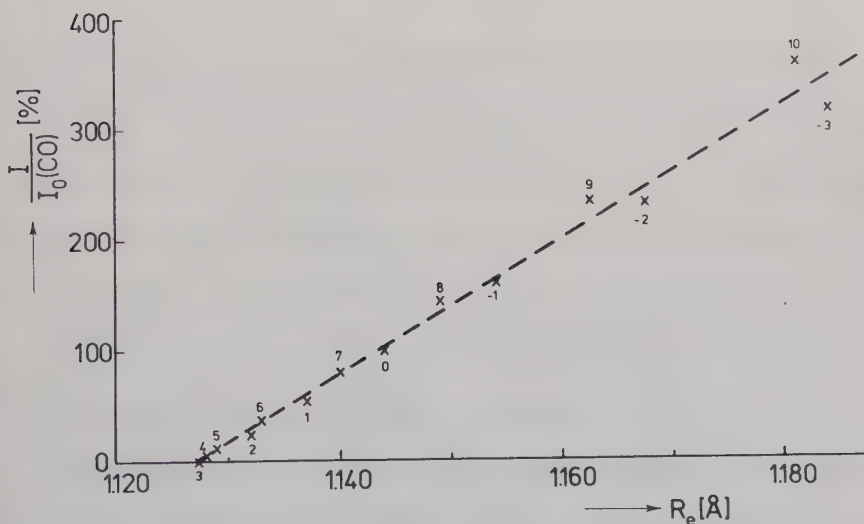


Abb. 5. Die auf $I_0(\text{CO})$ bezogene Intensität der IR-Absorptionsbande von CO in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsabstand ($I_0(\text{CO})$ = Intensität der CO-Bande ohne Feld). Die Zahlen an den Punkten stellen die zugehörigen Feldstärkewerte in Einheiten von 10^8 V/cm dar.

5.4. Elektronenpolarisierbarkeiten angeregter Moleküle

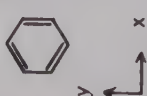
Zur Berechnung von Elektronenpolarisierbarkeiten angeregter Moleküle wenden wir im Rahmen der FPT die CNDO/S-CI-Methode an. Diese zeichnet sich unter den semiempirischen Valenzelektronenmethoden dadurch aus, daß sie speziell für die Beschreibung elektronenspektroskopischer Übergänge entwickelt worden ist. Für π -Systeme im Grundzustand liefert diese Methode befriedigende Werte der Dipol-Polarisierbarkeiten längs der Molekülachse linearer Moleküle bzw. in der Molekülebene planarer Moleküle, ähnlich wie die MINDO-Methoden (s. Abschnitt 5.1.1.).

Unsere Berechnungen beschränken sich auf die ersten beiden angeregten Singulett-Zustände (und den Grundzustand) von Benzol, Naphthalin und Azulen. Diese Moleküle sind die kleinsten, für die experimentelle und theoretische Vergleichswerte, wenn auch sehr lückenhaft, vorliegen. Als CI-Basis dienen jeweils die 50 energie tiefsten einfach angeregten Konfigurationen. Zur Ermittlung der Dipol-Polarisierbarkeiten werden für eine Feldstärkekomponente in der Molekülebene die Werte ± 2 und $\pm 4 \cdot 10^7$ V/cm (zum Teil auch $\pm 6 \cdot 10^7$ V/cm) vorgegeben, für die Feldstärkekomponente senkrecht zur Molekülebene die Werte ± 1 und $\pm 2 \cdot 10^8$ V/cm. Da CI-Wellenfunktionen das Hellmann-Feynman-Theorem i.a. nicht erfüllen (s.S. 23 f), werden die Polarisierbarkeiten sowohl aus der Reihenentwicklung der Gesamtenergie als auch aus der Reinenentwicklung des Dipolmoments ermittelt. Das Dipolmoment erhält man aus (4.27) unter Vernachlässigung sämtlicher Zweizentrenintegrale der Dipolmomentmatrix M_{α} . (Beim Aufbau der feldabhängigen Fock-Matrix eines semiempirischen Valenzelektronenverfahrens berücksichtigt man nur die Einzentrenintegrale von M_{α} , s.S. 25.)

Die mit der CHDO/S-CI-Methode berechneten Polarisierbarkeitskomponenten α_{xx} , α_{yy} und α_{zz} sowie die mittleren Polarisierbarkeiten α sind für Benzol in Tab. 10, für Naphthalin in Tab. 11 und für Azulen in Tab. 12 angegeben. Für die angeregten Zustände werden die aus der Energieentwicklung ("aus E") und aus der Dipolmomententwicklung ("aus μ ") gewonnenen Werte einander gegenübergestellt. Für den Grundzustand liefern die Entwicklungen im Rahmen der angegebenen Genauigkeit jeweils übereinstimmende Werte. Zusätzlich werden in den Tabellen die Polarisierbarkeitsänderungen $\Delta\alpha_{xx}$, $\Delta\alpha_{yy}$, $\Delta\alpha_{zz}$ und $\Delta\alpha$ für den Übergang vom Grundzustand zum 1. bzw. 2. angeregten Zustand aufgeführt.

Die experimentellen Vergleichswerte für Benzol und Naphthalin im Grundzustand sind optische (bei Lichtwellenlängen gemessene) Polarisierbarkeiten und aus Elektronenpolarisationen umgerechnete Elektronenpolarisierbarkeiten, die sich von den optischen Werten nur geringfügig unterscheiden. Für den Grundzustand des Azulens sind keine experimentellen Vergleichswerte vorhanden. Die experimentellen Polarisierbarkeiten von Molekülen in angeregten Zuständen sind Arbeiten entnommen, in denen der Einfluß von elektrischen Feldern auf Absorptionsspektren des sichtbaren bzw. nahen UV - Bereichs untersucht wird. Unterschiedliche Theorien zur Auswertung solcher Versuche führen zu teilweise erheblich voneinander abweichenden Polarisierbarkeitswerten. Es ist allgemein bekannt, daß nach der Theorie von Abe¹¹⁰⁾ die Polarisierbarkeiten in angeregten Zuständen i.a. wesentlich größer sind als im Grundzustand (vgl. hierzu die mit 99) und 106) gekennzeichneten Werte in den Tabellen), während aus anderen Theorien nur geringe Polarisierbarkeitsänderungen folgen.

Tabelle 10. Polarisierbarkeiten von Benzol^a im Grundzustand und in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen^b (in 10⁻²⁴ cm³)

	Grundzustand (¹ A _{1g})		1. angeregter Zustand (¹ B _{2u})		2. angeregter Zustand (¹ B _{1u})	
	CNDO/S	Vergleichswerte π-Ber. exp. ^c	CNDO/S-CI aus E aus μ	Vergleichswerte π-Ber. exp.	CNDO/S-CI aus E aus μ	Vergleichswerte π-Ber. exp.
α _{xx} = α _{yy}	9.5	6.16 ⁷⁶⁾ 7.83 ⁹⁶⁾ 5.98 ⁹⁶⁾ 8.00 ⁹⁷⁾	8.1	9.8 8.33 ⁹⁶⁾ 5.22 ⁹⁶⁾ 6.485 ⁹⁸⁾	15.9	15.4 4.79 ⁹⁶⁾ 10.41 ⁹⁶⁾
			-1.4 +0.3 +2.69 ²¹⁾ +2.9 ⁹⁷⁾	+2.2 ²¹⁾	+6.4	+5.9
Δα _{xx} = Δα _{yy}	1.7	6.35 ¹⁾ 7.37 ⁶⁶⁾	2.7	2.6	3.6	3.4
			+1.0	+0.9	+1.9	+1.7
α	6.9	10.32 ¹⁾ 10.0 ^{d 1)} 9.9 ^{d 1)} 9.87 ⁶⁶⁾	6.3	7.4 4.323 ⁹⁸⁾	11.8	11.4
Δα			-0.6 +0.5 +1.9 ⁹⁷⁾ +0.216 ⁹⁶⁾	+10.58 ^{e 99)} + 2.0 ¹⁰⁰⁾	+4.9	+4.5

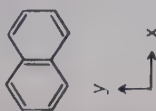
^a Experimentelle Geometrie.

^b Zur Symmetriezuordnung s. beispielsweise 101).

^c Optische Polarisierbarkeiten, falls nicht anders vermerkt.

^d Aus der Elektronenpolarisation umgerechnet.

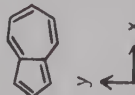
Tabelle 11. Polarisierbarkeiten von Naphthalin^a im Grundzustand und in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen^b (in 10⁻²⁴ cm³)

	Grundzustand (¹ A _{1g})		1. angeregter Zustand (¹ B _{3u})		2. angeregter Zustand (¹ B _{2u})	
	CNDO/S	Vergleichswerte π-Ber. exp. c	CNDO/S-CI aus E aus μ	Vergleichswerte π-Ber. exp.	CNDO/S-CI aus E aus μ	Vergleichswerte π-Ber. exp.
α _{xx}	22.6	15.2 ^{7b)} 21.5 ¹⁰⁴⁾ 26.0 ¹⁰⁵⁾	29.2 31.7		57.8 61.4	31.14 ⁹⁸⁾ 35.05 ⁹⁸⁾
Δ _{xx}			+6.6 +9.1		+35.2 +38.8	
α _{yy}	16.3	10.0 ⁷⁶⁾ 17.6 ¹⁰⁴⁾ 14.1 ¹⁰⁵⁾	13.5 14.8		24.3 23.7	12.75 ⁹⁸⁾ 13.99 ⁹⁸⁾
Δ _{yy}			-2.8 -1.5		+8.0 +7.4	
α _{zz}	2.9	10.3 ¹⁰⁴⁾ 11.5 ¹⁰⁵⁾	3.7 3.6		3.7 3.5	
Δ _{zz}			+0.8 +0.7		+0.8 +0.6	
α	13.9	5.94 ¹⁰²⁾ 9.28 ¹⁰³⁾ 12.54 ¹⁰³⁾ 5.86 ¹⁰³⁾ 6.92 ¹⁰³⁾ 16.6 ^{d 1)} 16.5 ¹⁰⁴⁾ 17.5 ¹⁰⁵⁾	15.5 16.7	23.4 ¹⁰²⁾ 39.16 ¹⁰³⁾ 39.36 ¹⁰³⁾ 10.93 ¹⁰³⁾ 23.01 ¹⁰³⁾ 34.58 ^{f106)}	28.6 29.5	14.63 ⁹⁸⁾ 16.35 ⁹⁸⁾
Δα			+1.5 +2.8	+17.12 ^{e99)} +2.0 ¹⁰⁷⁾	+14.7 +15.6	+6.23 ⁹⁸⁾ +7.95 ⁹⁸⁾

a, b, c, d, e s. Anmerkungen zur Tabelle 10.

f Für diesen Wert ist die Symmetriezuordnung ¹B_{1u} angegeben.

Tabelle 12. Polarisierbarkeiten von Azulen^a im Grundzustand und in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen (in 10^{-24} cm^3)

	Grundzustand (1A_1)		1. angeregter Zustand (1B_2)		2. angeregter Zustand (1A_1)	
	CNDO/S	Vergleichswerte π -Ber. exp.	CNDO/S-CI aus E aus μ	Vergleichswerte π -Ber. exp.	CNDO/S-CI aus E aus μ	Vergleichswerte π -Ber. exp.
α_{xx}	29.5	19.8 ⁷⁶⁾ 23.3 ¹⁰⁸⁾	22.8 24.3	15.39 ⁹⁸⁾ 15.22 ⁹⁸⁾ 20.1 ¹⁰⁸⁾	33.9 31.3	21.6 ¹⁰⁸⁾
$\Delta\alpha_{xx}$			-6.7 -5.2	-3.2 ¹⁰⁸⁾ -3.5 ¹⁰⁹⁾	+4.4 +1.8	
α_{yy}	17.0	11.0 ⁷⁶⁾ 11.9 ¹⁰⁸⁾	15.8 17.0	10.32 ⁹⁸⁾ 9.94 ⁹⁸⁾ 11.6 ¹⁰⁸⁾	22.7 22.8	13.1 ¹⁰⁸⁾
$\Delta\alpha_{yy}$			-1.2 0.0		+5.7 +5.8	
α_{zz}	3.1		3.5 3.4		3.8 3.6	
$\Delta\alpha_{zz}$			+0.4 +0.3		+0.7 +0.5	
α	18.5	7.75 ¹⁰²⁾	14.0 14.9	8.57 ⁹⁸⁾ 8.38 ⁷⁹⁸⁾ 18.3 ¹⁰²⁾	20.1 19.2	
$\Delta\alpha$			-2.5 -1.6	-1.7 ^{c 98)} -1.88 ^{c98)} +2.10 ^{d99)}	+3.6 +2.7	

a Experimentelle Geometrie.

b Für diesen Wert ist die Symmetriezuordnung 1B_1 angegeben.

c In 98) ohne Vorzeichen. Aus dem angegebenen Vergleich mit 76) folgt negatives Vorzeichen.

d Mit Hilfe des in 99) zitierten Grundzustandswertes ermittelt.

Polarisierbarkeiten angeregter Moleküle sind quantenchemisch bisher nur mit π -Elektronenverfahren berechnet worden. Da diese den Einfluß des elektrischen Feldes auf die σ -Elektronen vernachlässigen, können die erhaltenen Polarisierbarkeitswerte nur eingeschränkt zum Vergleich herangezogen werden. Zudem streuen die Werte aus verschiedenen Verfahren ähnlich wie die experimentellen Werte. Von der Größenordnung der Abe'schen experimentellen Vergleichswerte sind die in den Tabellen mit 102) und 103) gekennzeichneten π -Polarisierbarkeiten. Die anderen π -Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den nicht nach Abe ermittelten experimentellen Werten überein.

Die Tabellen zeigen, daß die CNDO/S-CI-Polarisierbarkeitswerte aus den Reihenentwicklungen der Gesamtenergie und des Dipolmoments jeweils insoweit übereinstimmen, als sie die Polarisierbarkeiten der angeregten Zustände zumindest qualitativ eindeutig charakterisieren. Auffallend sind die kleinen Werte für die Polarisierbarkeiten senkrecht zur Molekülebene. Es ist anzunehmen, daß diese Werte ähnlich wie im Fall des Grundzustandes infolge fehlender Polarisationsfunktionen viel zu gering sind. Entsprechend sollten die zugehörigen wirklichen Polarisierbarkeitsänderungen vom Grundzustand zu angeregten Zuständen viel größer sein als die berechneten. Dies stünde allerdings im Widerspruch zu der Annahme, daß Polarisierbarkeitsänderungen vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand allein auf das Verhalten der π -Elektronen zurückzuführen seien⁹⁷⁻⁹⁹⁾. Die CNDO/S-CI-Polarisierbarkeiten in den Molekülebenen unterscheiden sich im ersten angeregten Zustand allgemein nur wenig von den Grundzustandspolarisierbarkeiten; im zweiten angeregten Zustand sind

sie dagegen i.a. erheblich größer. Qualitativ stimmen die CNDO/S-CI-Polarisierbarkeiten gut mit den kleineren der experimentellen und theoretischen Vergleichswerte überein.

Die Frage, ob die CNDO/S-CI-Methode zur adäquaten Beschreibung von Polarisierbarkeiten angeregter Moleküle geeignet ist, wird erst dann zu beantworten sein, wenn zuverlässige experimentelle Vergleichswerte vorliegen. Entsprechend kann hier das Problem, inwieweit zwei- und mehrfach angeregte Konfigurationen in die Polarisierbarkeitsberechnungen eingeschlossen werden müssen, nicht gelöst werden.

6. Anhang: Numerische Berechnungen

Als Standard-Computerprogramme der semiempirischen Valenzelektronenmethoden dienten QCPE ^{*}) 141 (CNDO/2 mit sp- bzw. spd-Basis, INDO) und QCPE 137 (MINDO/1, MINDO/2). Das MINDO/2F-Programm wurde aus QCPE 137 erstellt, das CNDO/2 (spd'-Basis)-Programm ¹¹¹⁾ und das CNDO/2D-Programm aus QCPE 141. Das verwendete (Atome der 3. Periode einschließende) CNDO/S-CI-Programm ^{112,113)} wurde aus QCPE 141 und QCPE 174 (CNDO/S-CI, nur Atome der 1. und 2. Periode) aufgebaut.

Die Integrale der Dipolmoment- und Quadrupolmomentmatrizen (s.S. 16) lassen sich mit Hilfe des Momentintegral-Programms QCPE 158 berechnen. Da dieses Programm die Zweizentrenintegrale nur in den lokalen Koordinatensystemen der Atompaare liefert, hat man diese Integrale noch in das molekulare Koordinatensystem zu transformieren.

Das Momentintegral-Programm wurde nur im Rahmen des CNDO/2D-Formalismus angewendet (s.S. 25f). In allen anderen Fällen, in denen ja die Zweizentrenintegrale unberücksichtigt bleiben, wurden die analytischen Lösungen der Integrale einprogrammiert. (Diese Lösungen, die nur von den Koordinaten und Slater-Exponenten der Atome abhängen, sind u.a. den im Rahmen der Valenzelektronenmethoden entwickelten Beziehungen für Dipolmomente ^{12, 114,115)} und Quadrupolmomente ^{74,116)} zu entnehmen.)

Die mit der Feldstärke (dem Feldgradienten) multiplizierte Dipolmoment- (Quadrupolmoment-)matrix wurde in den Programmablauf

^{*}) Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, USA

als "Zusatzmatrix" der Core-Hamilton-Matrix eingeschlossen (im CNDO/2D-Formalismus muß die Multipolmomentmatrix noch mit der Matrix $S^{-\frac{1}{2}}$ von links und rechts multipliziert werden, s. Gl. (4.41)). Um schnellere Konvergenz der SCF-Iterationen zu erzielen, konnte als Startdichtematrix jeweils die (selbst-konsistente) Dichtematrix der mit dem vorherigen Feldwert durchgeführten SCF-Rechnung gewählt werden. Der Programmabschnitt zur Berechnung der Core-Core-Abstoßungsenergie wurde auf den Einschluß der konstanten Terme des Störoperators (erste Zeile in Gl. (3.5)) erweitert.

Zur Berechnung der Dipolmomente angeregter Zustände wurde ein spezielles Programm ¹¹⁷⁾ geschrieben. Die zur Aufstellung der Differenzdichtematrizen P_M' (s.S. 20) erforderlichen SCF- und CI-Eigenvektormatrizen wurden mit Hilfe von Magnetbändern aus dem CNDO/S-CI-Programm übertragen.

Die Polynomgleichungen erfolgten mit Hilfe eines Programms ¹¹⁸⁾ der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zur Berechnung der Polarisierbarkeiten wurde dieses Programm entsprechend modifiziert.

Sämtliche Computerrechnungen wurden in der Programmsprache FORTRAN IV auf dem Computer IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt und auf dem Telefunken-TR4-Computer der Zentralen Rechananlage der Universität Marburg durchgeführt. Die Rechenzeiten der SCF- und CI-Rechnungen waren pro Feldwert von derselben Größenordnung wie die der entsprechenden Rechnungen ohne elektrisches Feld.

7. Zusammenfassung

Die Polarisierbarkeitsberechnungen dieser Arbeit wurden im Rahmen der Finite Perturbation Theory mit verschiedenen semiempirischen Valenzelektronenverfahren durchgeführt. In der Reihe der Elektronenpolarisierbarkeiten von Molekülen im Grundzustand werden die Dipol-Polarisierbarkeiten relativ gut durch MINDO-Verfahren beschrieben, während die mit den CNDO/2- und INDO-Methoden berechneten Werte unbefriedigend sind. Zwischenstellungen nehmen die CNDO/2D- und CNDO/S-Methoden ein. Die mit der CNDO/2-Methode in der sp-, spd- und spd'-Basis berechneten Polarisierbarkeiten von Molekülen mit Atomen der 3. Periode zeigen, daß die Polarisierbarkeiten mit Hilfe von Polarisationsfunktionen befriedigend verbessert werden können. Für die ersten und zweiten Dipol-Hyperpolarisierbarkeiten sowie für die Quadrupol-Polarisierbarkeiten erhält man mit semiempirischen Methoden Werte von der Größenordnung der ab-initio-Vergleichsergebnisse.

Die elektrischen Polarisierbarkeiten zweiatomiger Moleküle wurden unter Zuhilfenahme des Modells des harmonischen Oszillators beschrieben. Die berechneten Anteile der Elektronen- und Atom-polarisation stimmen größenordnungsmäßig mit den experimentell ermittelten überein. Gleichfalls untersucht wurde die Abhängigkeit der bei verschiedenen Feldstärken berechneten IR-Absorptionsfrequenzen und IR-Absorptionsintensitäten vom Gleichgewichtsabstand der Kerne.

Elektronenpolarisierbarkeiten angeregter Moleküle wurden mit der CNDO/S-CI-Methode berechnet. Die für Benzol, Naphthalin und Azulen ermittelten Dipol-Polarisierbarkeiten im ersten

angeregten Singulett-Zustand unterscheiden sich nur wenig von den Grundzustandspolarisierbarkeiten. Im Gegensatz hierzu haben die Polarisierbarkeiten im zweiten angeregten Singulett-Zustand i.a. erheblich größere Werte.

8. Literaturverzeichnis

- 1) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band 1, Teil 3, Springer, Berlin 1951
- 2) A.Schweig, Dissertation, Marburg 1964
- 3) A.Schweig, K.Dimroth und H.Kuhn, in: Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 765
- 4) A.Schweig, Chem.Phys.Letters 1, 163 (1967)
- 5) A.Schweig, Chem.Phys.Letters 1, 195 (1967)
- 6) H.D.Cohen und C.C.J.Roothaan, J.Chem.Phys. 43, S 34 (1965)
- 7) J.A.Pople, J.W.McIver Jr. und N.S.Ostlund, J.Chem.Phys. 49, 2960 (1968)
- 8) A.Schweig, Mol.Phys. 14, 533 (1968)
- 9) A.D.McLean und M.Yoshimine, J.Chem.Phys. 46, 3682 (1967)
- 10) A.D.McLean und M.Yoshimine, J.Chem.Phys. 47, 3256 (1967)
- 11) R.G.Brewer und A.D.McLean, Phys.Rev.Letters 21, 271 (1968)
- 12) J.A.Pople und D.L.Beveridge, Approximate molecular orbital theory, McGraw-Hill, New York 1970
- 13) N.S.Hush und M.L.Williams, Chem.Phys.Letters 5, 507 (1970)
- 14) N.S.Hush und M.L.Williams, Chem.Phys.Letters 6, 163 (1970)
- 15) H.Navangul und H.Labhart, Theoret.Chim.Acta 17, 239 (1970)
- 16) G.F.Adams, J.Mol.Structure 9, 190 (1971)
- 17) N.S.Hush und M.L.Williams, Theoret.Chim.Acta 25, 346 (1972)
- 18) A.Schweig, Chem.Phys.Letters 3, 542 (1969)
- 19) K.Seibold, H.Navangul und H.Labhart, Chem.Phys.Letters 3, 275 (1969)
- 20) C.A.G.O.Varma und L.J.Oosterhoff, Chem.Phys.Letters 8, 1 (1971)
- 21) R.Mathies und A.C.Albrecht, Chem.Phys.Letters 16, 231 (1972)
- 22) C.Giessner-Prettre und A.Pullman, Theoret.Chim.Acta 11, 159, (1968)
- 23) J.Del Bene und H.H.Jaffé, J.Chem.Phys. 48, 1807 (1968)

- 24) N.C.Baird und M.J.S.Dewar, J.Chem.Phys. 50, 1262 (1969)
- 25) N.C.Baird, M.J.S.Dewar und R.Sustmann, J.Chem.Phys. 50, 1275 (1969)
- 26) M.J.S.Dewar, M.Shanshal und S.D.Worley, J.Am.Chem.Soc. 91, 3590 (1969)
- 27) M.J.S.Dewar und E.Haselbach, J.Am.Chem.Soc. 92, 590 (1970)
- 28) N.Bodor, M.J.S.Dewar, A.Harget und E.Haselbach, J.Am.Chem.Soc. 92, 3854 (1970)
- 29) M.J.S.Dewar und D.H.Lo, J.Am.Chem.Soc. 94, 5296 (1972)
- 30) D.P.Santry und G.A.Segal, J.Chem.Phys. 47, 158 (1967)
- 31) A.D.Buckingham, Quart.Rev. 13, 183 (1959)
- 32) A.D.McLean und M.Yoshimine, J.Chem.Phys. 47, 1927 (1967)
- 33) H.Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Deuticke, Leipzig und Wien 1937, S. 285
- 34) R.P.Feynman, Phys.Rev. 56, 340 (1939)
- 35) A.D.Buckingham und M.J.Stephen, Trans.Faraday Soc. 53, 884 (1957)
- 36) S.J.Cyvin, J.E.Rauch und J.C.Decius, J.Chem.Phys. 43, 4083 (1965)
- 37) S.Bhagavantam, Advanced Methods of Crystallography, Academic Press, 1964
- 38) L.Brillouin, Actual.scient.ind. 71, sections 159,160 (1933-4)
- 39) s.beispielsweise J.A.Pople, Proc.Phys.Soc. A 68, 81 (1955)
- 40) s.beispielsweise H.Preuss, Quantentheoretische Chemie III, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967
- 41) G.G.Hall, Phil.Mag. 8, 249 (1961)
- 42) R.E.Stanton, J.Chem.Phys. 36, 1298 (1962)
- 43) C.A.Coulson, Mol.Phys. 20, 687 (1971)
- 44) P.-O.Löwdin, J.Chem.Phys. 18, 365 (1950)
- 45) H.Meyer und A.Schweig, Theoret.Chim.Acta 29, 375 (1973)
- 46) D.W.Davies, Mol.Phys. 17, 473 (1969)
- 47) J.J.C.Teixeira-Dias und J.N.Murrell, Mol.Phys. 19, 329 (1970)

- 48) A.J.Sadlej, Theoret.Chim.Acta 21, 159 (1971)
- 49) D.Rinaldi und J.-L.Rivail, Theoret.Chim.Acta 32, 243 (1974)
- 50) D.W.Davies, Mol.Phys. 20, 605 (1971)
- 51) W.Kolos und L.Wolniewicz, J.Chem.Phys. 46, 1426 (1967)
- 52) H.J.Kolker und M.Karplus, J.Chem.Phys. 39, 2011 (1963)
- 53) J.M.O'Hare und R.P.Hurst, J.Chem.Phys. 46, 2356 (1967)
- 54) R.M.Stevens und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 41, 3710 (1964)
- 55) R.M.Stevens und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 41, 184 (1964)
- 56) R.Moccia, Theoret.Chim.Acta 8, 192 (1967)
- 57) S.P.Liebmann und J.W.Moskowitz, J.Chem.Phys. 54, 3622 (1971)
- 58) C.P.Arrighini, C.Guidotti und O.Salvetti, J.Chem.Phys. 52, 1037 (1970)
- 59) C.P.Arrighini, M.Maestro und R.Moccia, Chem.Phys.Letters 1, 242 (1967)
- 60) C.P.Arrighini, C.Guidotti, M.Maestro, R.Moccia und O.Salvetti, J.Chem.Phys. 49, 2224 (1968)
- 61) J.Applequist, J.R.Carl und K.K.Fung, J.Am.Chem.Soc. 94, 2952 (1972)
- 62) K.G.Denbigh, Trans.Faraday Soc. 36, 936 (1940)
- 63) H.J.Bridge und A.D.Buckingham, Proc.Royal Soc. A 295, 334 (1966)
- 64) H.E.Watson und K.L.Ramaswamy, Proc. Royal Soc. A 156, 144 (1936)
- 65) C.G.Le Fèvre und R.J.W. Le Fèvre, Revs.Pure Appl.Chem. 5, 261 (1955)
- 66) C.G.Le Fèvre und R.J.W. Le Fèvre, J.Chem.Soc. 1953, 4041
- 67) P.Hölemann und H.Goldschmidt, Z.physik.Chem. Abt. B 24, 199, Bg. (1934)
- 68) D.B.Boyd, J.Am.Chem.Soc. 94, 64 (1972)
- 69) J.W.McIver Jr., P.Coppens und D.Nowak, Chem.Phys.Letters 11, 82 (1971)
- 70) H.-L.Hase, H.Meyer und A.Schweig, Z.Naturforsch. 29a, 361 (1974)

- 71) D.D.Shillady, F.P.Billingsley und J.E.Bloor, Theoret.Chim. Acta 21, 1 (1971)
- 72) J.E.Bloor und Z.B.Maksic, Mol.Phys. 22, 351 (1971)
- 73) N.S.Hush und M.L.Williams, Theoret.Chim.Acta 26, 141 (1972)
- 74) H.Meyer und A.Schweig, Chem.Phys.Letters 9, 451 (1971)
- 75) A.T.Amos und G.G.Hall, Theoret.Chim.Acta 5, 148 (1966)
- 76) A.T.Amos und G.G.Hall, Theoret.Chim.Acta 6, 159 (1966)
- 77) A.D.Buckingham und B.J.Orr, Quart.Rev. 21, 195 (1967)
- 78) G.P.Arrighini, M.Maestro und R.Moccia, Symposia of the Faraday Soc. 2, 48 (1968)
- 79) A.R.Blythe, J.D.Lambert, P.J.Petter und H.Spoel, Proc.Roy. Soc. A 255, 427 (1960)
- 80) P.Sen und S.Basu, Int.J.Quant.Chem. 2, 687 (1968)
- 81) E.Kuss und H.A.Stuart, Phys.Z. 42, 95 (1941)
- 82) A.D.Buckingham and B.J.Orr, Trans.Faraday Soc. 65, 673 (1969)
- 83) G.H.Meeten, Trans.Faraday Soc. 64, 2267 (1968)
- 84) M.P.Bogaard, A.D.Buckingham und G.L.D.Ritchie, Mol.Phys. 18, 575 (1970)
- 85) R.M.Stevens, R.M.Pitzer und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 38, 550 (1963)
- 86) D.I.Blochinzew, Grundlagen der Quantenmechanik, Verlag Deutsch, Frankfurt/M. und Zürich 1966
- 87) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band 1, Teil 2, Springer, Berlin 1951
- 88) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Company, Princeton, N.J., 1957
- 89) C.P.Smyth, Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, New York 1955
- 90) P.Drossbach und P.Schmittinger, Z.Naturforsch. 25a, 823 (1970)

- 91) M.Margoshes, F.Fillwalk, V.A.Fassel und R.E.Rundle, J.Chem. Phys. 22, 381 (1954)
- 92) E.M.Layton, R.D.Kross und V.A.Fassel, J.Chem.Phys. 25, 135 (1956)
- 93) B.L.Crawford Jr., J.Chem.Phys. 29, 1042 (1958)
- 94) G.A.Segal und M.L.Klein, J.Chem.Phys. 47, 4236 (1967)
- 95) S.S.Penner und D.Weber, J.Chem.Phys. 19, 807 (1951)
- 96) W.E.Donath, J.Chem.Phys. 40, 77 (1964)
- 97) A.V.Luzanov, Yu.B.Malykhanov und M.M.Mestechkin, Opt. Spectrosc. 28, 454 (1970)
- 98) A.T.Amos und B.L.Burrows, Theoret.Chim.Acta 23, 327 (1972)
- 99) M.Trsic, B.M.Uzhinov und P.Matzke, Mol.Phys. 18, 851 (1970)
- 100) N.G.Bakhshiev, O.P.Girin und I.V.Piterskaya, Opt.Spectrosc. 24, 483 (1968)
- 101) R.Pariser, J.Chem.Phys. 24, 250 (1956)
- 102) J.C.Hall und G.Barnett, Chem.Phys.Letters 23, 311 (1973)
- 103) P.Matzke, O.Chacon, E.Sanhueza und M.Trsic, Int.J.Quant. Chem. 6, 407 (1972)
- 104) C.G.Le Fèvre und R.J.W.Le Fèvre, J.Chem.Soc. 1955, 1641
- 105) K.S.Krishnan, Indian J.Phys. 8, 431 (1938)
- 106) T.Abe, Y.Amako, T.Nishioka und H.Azumi, Bull.Chem.Soc.Japan 39, 845 (1966)
- 107) P.Suppan, J.Chem.Soc. 1968, 3125
- 108) R.Mathies und A.C.Albrecht, J.Chem.Phys. 60, 1420 (1974)
- 109) J.W.Barker, L.J.Noel und A.P.Marchetti, J.Chem.Phys. 59, 1304 (1973)
- 110) T.Abe, Bull. Chem.Soc.Japan 38, 1314 (1965)
- 111) G.Lauer, Marburg 1973
- 112) K.-W.Schulte, Diplomarbeit, Marburg 1973

- 113) K.-W.Schulte und A.Schweig, Theoret.Chim.Acta 33, 19 (1974)
- 114) D.P.Santry und G.A.Segal, J.Chem.Phys. 47, 158 (1967)
(Dipolmomentgleichungen fehlerhaft; korrigierte Gleichungen
in 115))
- 115) H.-L.Hase, Diplomarbeit, Marburg 1971
- 116) H.-L.Hase und A.Schweig, Chem.Phys.Letters 12, 238 (1971)
- 117) H.Meyer und K.-W.Schulte, Marburg 1974
- 118) A.Schweig, Marburg 1965

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Armin Schweig,
danke ich für das interessante Thema und seine wissenschaft-
liche Förderung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitgliedern unseres Arbeits-
kreises für wertvolle Diskussionen und die Bereitstellung
von Computerprogrammen.

Lebenslauf

Hermann Meyer, geboren am 16.9.1941 in Lüneburg

- | | |
|-------------|---|
| 1948 - 1952 | Volksschule in Lüneburg |
| 1952 - 1957 | Mittelschule in Lüneburg |
| 1957 - 1962 | Gymnasium Johanneum in Lüneburg |
| 24.2.1962 | Abitur im mathematisch-naturwissenschaftlichen
Zweig des Johanneums |
| 30.4.1962 | Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Uni-
versität in Marburg |
| 21.7.1965 | Vordiplomprüfung in Chemie |
| 18.12.1968 | Hauptdiplomprüfung in Chemie
Anschließend Diplomarbeit bei Prof.Dr.H.Kuhn,
"Klassische Betrachtungsweise der Lumineszenz
von Sensibilisator-Akzeptor-Systemen" |
| 14.7.1970 | Diplom in Chemie
Beginn der Doktorarbeit bei Prof.Dr.A.Schweig |
| 15.10.1970 | Übernahme einer Stelle als wissenschaftlicher
Angestellter mit Lehraufgaben im Bereich der
theoretischen Chemie |

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Aurich, Dehnicke, Dimroth, Drexhage, Försterling, Hengge, Kirmse,
Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Reichhardt, Schäfer, Schmid,
M.Schmidt, P.Schmidt, Schweig, Seelig, Walcher.

